Untersuchungen über die Sinterkinetik von Metallpulvergemischen verschiedener Korngrößen (insbesondere Ni/Cu) durch Analyse ihres Temperaturverhaltens in einem Hochfrequenz-Wechselfeld von 15 MHz

Georg Riedl

1972

Untersuchungen über die Sinterkinetik von Metallpulvergemischen verschiedener Korngrößen (insbesondere Ni/Cu) durch Analyse ihres Temperaturverhaltens in einem Hochfrequenz-Wechselfeld von 15 MHz

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der
Fakultät für Physik der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von

Georg Riedl

München
April 1972

Berichterstatter: Professor Dr. K. Stierstadt

Professor Dr. R. Sizmann

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juli 1972

UNIV. LEIDEN BIBL.

Dissertations- und Fotodruck Frank · 8000 München 2 · Telefon 2 80 90 90

Den Herren Professoren

Dr. Fritz Fraunberger — an der Philosophisch-Theologischen Hochschule Bamberg

und

Dr. Alfred Faessler — an der Ludwig-Maximilians-Universität München

danke ich für die Überlassung der wissenschaftlichen Arbeit und für ihre fördernde Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Ziel der Arbeit und Fragestellung	2
2.1 Zweikomponentensystem Ni/Cu (15):	3
2.11 Aktivierungsenergie für den Homogenisierungsprozeß;	3
2.12 Gewinnung von Konzentrationsspektren der Ni-reichen Legierungen;	3
2.13 Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie und Einfluß der Korngröße der Cu-Komponente auf die Aktivierungsenergie;	3
2.14 Zusammensetzung der pauschalen Aktivierungsenergie aus den Anteilen der Aktivierungsenergien verschiedener Diffusionsarten;	3
2.2 Einkomponentensysteme Cu, Fe, Ni, Zn:	4
2.21 Ermittlung der Temperatur des Sinterbeginns;	4
2.22 Aktivierungsenergie für das Anfangsstadium der Sinterung;	4
3. Meßmethoden	5
3.1 Meßmethode I	5
3.2 Meßmethode II	11
4. Probenherstellung, Sinterung und Aufnahme der Wirkwiderstandskurven	18
4.1 Zweikomponentensystem Ni/Cu (15)	18
4.2 Einkomponentensysteme Cu, Fe, Ni, Zn	24

Seite

5. Versuchsergebnisse, Auswertung und Diskussion 25

5.1 Zweikomponentensystem Ni/Cu (15): 25

5.11 Definition des Eigenschaftswertes E aus den HF-Wirkwiderstandskurven; 28

5.12 Bestimmung der pauschalen Aktivierungsenergie des Homogenisierungsprozesses aus den Sinterisothermen $(E)_T = \text{const} \cdot E_1(t)$ 32

5.13 Gewinnung von Konzentrationsspektren der Ni-reichen Legierungen durch Zerlegung der HF-Wirkwiderstandskurven; 38

5.14 Definition des Eigenschaftswertes E^* aus den Konzentrationsspektren; 78

5.15 Bestimmung der pauschalen Aktivierungsenergie des Homogenisierungsprozesses aus den Sinterisothermen $(E^*)_T = g(T)$; 79

5.16 Zerlegung der pauschalen Aktivierungsenergie in Anteile der Aktivierungsenergien verschiedener Diffusionsarten; 87

5.17 Funktionaler Zusammenhang zwischen den Variablen M, d(Cu), t, T: 105

5.171 $M \sim f(t)$; 105

5.172 $g(T) \sim h(d(Cu))$; 106

5.18 Einfache Methode zum Nachweis der Korngrenzendiffusion und ihrer Behinderung durch die Rekristallisation. 108

5.2 Einkomponentensysteme Cu, Fe, Ni, Zn: 112

5.21 Temperaturabhängigkeit der HF-Energieübertragung ungesinterter Pulverproben; 112

5.22 Zerlegung der HF-Energieübertragungskurven in infinitesimale Isothermenteilstücke und Bestimmung der Aktivierungsenergie für das Anfangsstadium der Sinterung; 115

Seite

5.23 Temperatur des Sinterbeginns und Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Pulverart und der Sinteratmosphäre; 122

5.24 Vergleich der HF-Energieübertragung von gepreßten, ungesinterten und gesinterten Pulverproben bei Zimmertemperatur. 130

6. Zusammenfassung 132

7. Literaturverzeichnis 136

8. Anhang 138

Verzeichnis der Bilder

Bild 1 a	Seite 6
Bild 1 b	Seite 12
Bild 1 c	Seite 14
Bild 2 u. 3	Seite 26/27
Bild 4	Seite 29
Bild 5	Seite 33
Bild 6 - 12	Anhang
Bild 13 u. 14	Seite 35/36
Bild 15 u. 16	Seite 40/41
Bild 17	Seite 43
Bild 18	Seite 45
Bild 19 u. 20	Seite 47/48
Bild 21 - 27	Seite 54/60
Bild 28 a u. 28 b	Seite 76
Bild 29	Seite 80
Bild 30 - 35	Anhang
Bild 36 u. 37	Seite 83/86
Bild 38	Seite 96
Bild 39 - 41	Seite 99/101
Bild 42	Seite 109
Bild 43	Seite 113
Bild 44	Seite 116

Verzeichnis der Tafeln

Tafel 1 a	Seite 19
Tafel 1 b u. 2	Seite 21/22
Tafel 3	Seite 39
Tafel 4 - 6	Seite 81/84/85
Tafel 7	Seite 88
Tafel 8	Seite 95
Tafel 9	Seite 98
Tafel 10	Seite 107
Tafel 11	Seite 111
Tafel 12	Seite 123
Tafel 13	Seite 125
Tafel 14	Seite 131

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit behandelt eine Aufgabe aus dem Gebiet der Sinterkinetik, einem Teilbereich der Pulvermetallurgie, der sich im Vergleich zu den übrigen Wissensgebieten noch mehr oder weniger im Frühstadium der quantitativen Erforschung[1)] befindet. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, daß einem Sintervorgang selbst unter idealisierten Voraussetzungen und Versuchsbedingungen in der Regel kein einheitlicher, theoretisch isolierbarer Prozeß zugrunde liegt. In diesem Zusammenhang sei vermerkt, daß allein schon die Definition des Begriffes "Sintern" nicht unerhebliche Schwierigkeiten bereitet, zumal auch von namhaften Wissenschaftlern teilweise recht unterschiedliche Definitionen[2)] vertreten werden.

Beim Übergang eines Pulveragglomerates zu einem kompakteren Körper im Verlaufe der Sinterung ist das entscheidende Kriterium die Verringerung der spezifischen Oberfläche und damit der freien Energie des Systems, was als die eigentliche Treibkraft pulvermetallurgischer Reaktionen bezeichnet werden muß. Die Verringerung der Oberfläche des Sinterkörpers wird hauptsächlich erreicht durch die Bildung von sogenannten Stoffbrücken zwischen den Pulverteilchen und durch die Reduzierung des Volumenanteils der Poren.

Von besonderem Interesse für den Pulvermetallurgen ist die Frage nach dem Reaktionsziel von Sintervorgängen. Während man früher den möglichst fehlerfreien Einkristall als angestrebten Endzustand ansah, gilt heute der Zustand einer gewissen Fehlordnung als relativ stabil.

Hiermit geht auch die Annahme konform, daß bei einer pulvermetallurgischen Reaktion nicht unbedingt eine porenfreie Struktur angestrebt wird.

2. Ziel der Arbeit und Fragestellung

Nachstehende Untersuchungen wurden bewußt mit technischen Metallpulvern - sogenannten realen Pulvern - durchgeführt, um auf Grund der hierbei verschiedenen nebeneinander möglichen Stofftransportmechanismen eine umfassendere Aussagemöglichkeit der Versuchsergebnisse, wie sie von jeweils speziellen Modellversuchen nicht erwartet werden können, zu erreichen. Dazu sei bereits vorweg die kritische Anmerkung erlaubt, daß gerade auf diesem Gebiet bei der Deutung von Versuchsergebnissen eine gewisse Gefahr darin besteht, den gewonnenen Erkenntnissen gelegentlich eine über den Rahmen des Versuches hinausgehende Allgemeingültigkeit zuzubilligen.

Eines der Ziele der einzelnen Versuche ist neben der Ermittlung von Aktivierungsenergien für die Legierungsbildung bei der Sinterung von Ni/Cu-Pulvergemischen die Frage nach der Zusammensetzung der jeweils erhaltenen, sogenannten pauschalen Aktivierungsenergien aus den Anteilen der Aktivierungsenergien für die verschiedenen Materialtransportmechanismen. Im einzelnen sei dabei an die Volumen- oder Gitterdiffusion, die Oberflächendiffusion, die Korngrenzendiffusion und die Oberflächenwanderung als Träger des Materietransportes gedacht.

Da man der Oberflächen- und der Korngrenzendiffusion gerade in neueren Arbeiten in zunehmendem Maße eine entscheidende Rolle am Sintergeschehen beimißt, sollte nun durch eine systematische Änderung der Masseverteilung einer Komponente im Zweistoffsystem Ni/Cu (15 Gew. %) und die damit parallel laufende Änderung der mittleren Diffusionswege eine Beeinflussung der zu bestimmenden Anteile der obengenannten Diffusionsarten möglich sein. Dies soll im vorliegenden Fall durch Verwendung von Kupferpulvern mit unterschiedlicher mittlerer Korngröße erreicht werden.

Den im Gewichtsverhältnis 15 : 85 in der Nickelmasse statistisch verteilten Kupferteilchen wird je nach Korngröße eine mehr oder weniger große Nickelmasse im Sinne eines zugehörigen Einflußbereiches bei dem Homogenisierungsprozeß der Legierungsbildung zugeordnet. Die Kupferteilchen stellen sozusagen Quellzentren für die Diffusion der Kupferkomponente dar. Eine Homogenisierung der Pulvermischung in endlicher Zeit ist dabei nur denkbar, wenn ein nicht unerheblicher Teil der Kupfermasse durch Oberflächendiffusion oder Oberflächenwanderung über die Nickelteilchen

auch zu den jeweiligen Grenzzonen der kugelförmig um das Kupferteilchen angenommenen Einflußbereiche gelangt.

Im einzelnen sollen nun die in nachstehender Reihenfolge angeführten Teilfragen behandelt werden. Eine befriedigende und experimentell hinreichend fundierte Beantwortung dieser Einzelfragen sollte geeignet sein, detaillierte Erkenntnisse über die Sinterkinetik des Zweikomponentensystems Ni/Cu generell und verschiedener Einstoffsysteme (Cu, Fe, Ni, Zn) bezüglich des Anfangsstadiums der Sinterung zu erhalten. Dabei sei nicht verkannt, daß die Verwendung des Terminus "Kinetik" - mangels Verfügbarkeit einer gleichwertigen Begriffsbestimmung - nur ungern erfolgte, da man hiermit gedanklich vielfach das Vorliegen quantitativer und mathematisch exakter Gesetzmäßigkeiten verbindet, was jedoch nur vereinzelt auf spezielle - in ihrer Aussagemöglichkeit von vorneherein eingeengte - Modellversuche zutreffen kann.

2.1 Zweikomponentensystem Ni/Cu (15)

2.11

Die Gewinnung von Aktivierungsenergien für den Homogenisierungsprozeß der Legierungsbildung im Zweistoffsystem Ni/Cu macht es u. a. erforderlich, einige Begriffe der chemischen Reaktionskinetik - soweit sie in der Arrhenius'schen[3] Gleichung $k = k_o \cdot \exp(-Q/RT)$ benötigt werden - sinnvoll auf Sinterreaktionen zu übertragen (siehe Ziff. 5.12, Seite 34).

2.12

Es soll eine einfache Methode gefunden werden, um bei Sinterproben für jeweils interessierende Homogenisierungszustände - ähnlich dem Verfahren von K. Torkar und H. Götz[4] - zerstörungsfrei Konzentrationsspektren der Legierungsverteilung ermitteln zu können.

2.13

Ein merklicher Einfluß der Korngröße der Kupferkomponente auf die Aktivierungsenergie wird ebenso erwartet wie ihre Abhängigkeit von der Sintertemperatur.

2.14

Die Frage nach der Zusammensetzung der ermittelten pauschalen Aktivierungsenergien aus den Anteilen der Aktivierungsenergien verschiedener Diffusionsarten soll im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen, da hierbei in Verbindung mit einer verglei-

chenden Analyse der Konzentrationsspektren brauchbare Erkenntnisse bezüglich des Ablaufs des Homogenisierungsvorganges zu erwarten sein dürften.

Hierzu werden als Aktivierungsenergien für die verschiedenen zu erwartenden Transportmechanismen die in der Literatur von zahlreichen Autoren auf Grund von Modellversuchen oder theoretischen Überlegungen ermittelten, meist befriedigend übereinstimmenden Werte herangezogen (siehe Ziff. 5.16, Seite 90).

2.2 Einkomponentensysteme Cu, Fe, Ni, Zn

2.21

Durch Messung der Temperaturabhängigkeit der HF-Energieübertragung von Pulverproben als Übertragerkerne sollen die jeweiligen Temperaturen des Sinterbeginns ermittelt werden.

2.22

Für die Anfangsstadien der Sinterung (Brückenbildung zwischen den Pulverteilchen!) ist durch Auswertung der temperaturabhängigen Energieübertragungskurven gemäß Ziff. 2.21 die Bestimmung der entsprechenden Aktivierungsenergien beabsichtigt.

3. Meßmethoden

3.1 Meßmethode I

Zur Durchführung der Untersuchungen zu Ziff. 2.1 wurde ein von F. Fraunberger[5)] vorgeschlagenes, in der Literatur vielfach als Wechselfeldmethode bekannt gewordenes Verfahren angewendet.

Die Wirkungsweise der in Bild 1 a schematisch dargestellten Meßanordnung ist in der angegebenen Literaturstelle eingehend beschrieben. Eine Beschreibung soll demnach nur in dem Umfang gegeben werden, als dies zum Verständnis des Meßvorganges nötig ist.

3.11 Meßapparatur

Zwei induktiv gekoppelte Schwingkreise (Zwischenkreis und Meßkreis) werden auf Resonanz mit einem dreistufigen, quarzgesteuerten Hochfrequenzsender (konstante Meßfrequenz 15 MHz) abgestimmt. Dies erfolgt durch entsprechende Feineinstellung der Drehkondensatoren K_1 und K_2, die ebenso wie die Intensitätsregelung des Senders durch Verwendung von Schnurzügen und Rollenuntersetzungen vom Meßplatz aus vorgenommen wird.

Die Meßspule Sp zur Aufnahme der zu messenden Sinterprobe befindet sich im Zentrum eines rotationssymmetrisch gebauten, elektrisch beheizbaren Ofens (Chromnikkeldrahtwicklung) unter Schutzgasatmosphäre (Wasserstoff, Argon).

An den Zwischen- und Meßkreis sind aperiodisch die Spiegelgalvanometer G_1 und G_2 angekoppelt. Ihre Anzeigen stellen ein Maß für die auftretenden Stromamplituden dar (bezüglich der Durchlaßkennlinie der zur Gleichrichtung verwendeten Ge-Dioden siehe Ziff. 3.13, Seite 7). Die Temperaturmessung am Ort der Sinterprobe erfolgt durch das Thermoelement Chromel/Alumel in Verbindung mit dem Galvanometer G_3. Zur Temperatureichung wurden drei thermometrische Fixpunkte herangezogen: Eis-Schmelzpunkt, Siedepunkt des Wassers und Schmelzpunkt von Zink.

3.12 Meßvorgang

Bei Versuchsbeginn werden der Zwischenkreis und der Meßkreis auf Resonanz mit dem Sender abgestimmt. Die Intensität des Senders wird so eingestellt, daß der Lichtzeiger (Lz) von Galvanometer G_2 gerade auf die Markierung M_o einer über

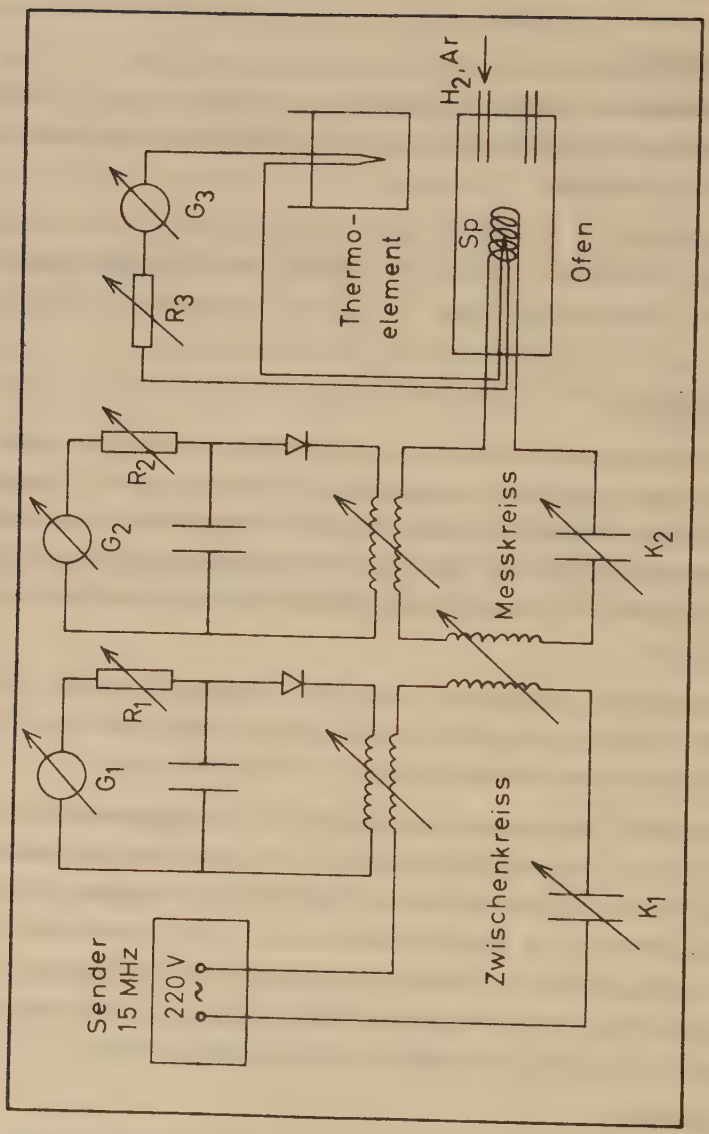


Bild 1 a. Meßanordnung I

dem Meßplatz angebrachten Skala fällt. Der Lichtzeiger von G_1 (LzG_1) nehme auf der gleichen Skala die Lage W_o ein.

Bei Temperaturänderung im Bereich der Anordnung Meßspule + Sinterprobe ergibt sich eine entsprechende Widerstandsänderung. Dies zeigt sich durch Abwandern des Lichtzeigers LzG_2 von der Marke M_o nach M', was im wesentlichen auf eine Änderung des Wirkwiderstandes R (T) und des Blindwiderstandes $j\omega L$ (T) zurückzuführen ist. Die letztgenannte Änderung fällt anteilmäßig klein aus und äußert sich durch eine geringfügige Resonanzverstimmung im Meßkreis. Die Neueinstellung der Resonanzlage wird durch eine äquivalente Kapazitätsänderung am Drehkondensator K_2 entsprechend $\omega = (L \cdot C)^{-1/2}$ erreicht.

Die Lage des Lichtzeigers LzG_2 auf der Skala sei jetzt M. Die bleibende Verschiebung von M_o nach M ist also nunmehr allein der Änderung des Wirkwiderstandes R (T) der Anordnung Meßspule + Sinterprobe zuzuschreiben. Die Senderenergie wird nun so nachreguliert, daß LzG_2 wieder mit der Marke M_o zusammenfällt. Gleichzeitig verschiebt sich dabei der Lichtzeiger LzG_1 von W_o nach W.
Der in Skalenteilen zu messende Wert W stellt ein Maß für den Wirkwiderstand R (T) dar.

3.13 Qualitative Bewertung der Meßgröße W

Der Galvanometerausschlag W von G_1 ist eine Funktion der Stromstärke J_1 im Zwischenkreis:

$$W = f(J_1),$$

entsprechend der Durchlaßkennlinie der verwendeten Ge-Diode. Die Funktion f hat für kleine Werte von J_1 näherungsweise die Form einer Parabel und geht für mittlere und größere Werte von J_1 in eine lineare Abhängigkeit über.
Auf Grund der im Zwischenkreis verwendeten relativ hohen Stromstärken (siehe unten!) von etwa 2 - 11 mA erscheint daher die Verwendung der funktionalen Abhängigkeit

$$W \sim J_1 \qquad (1)$$

gerechtfertigt, sofern man sich unter Bezugnahme auf die Galvanometergleichungen

$$D \cdot \varphi = J_1 \cdot q \qquad (2) \qquad \text{und}$$

$$\varphi = \frac{W}{2r} \qquad (2a)$$

mit φ = der auf den Bogen bezogene Ausschlagwinkel,

q = dynamische Galvanometerkonstante,

r = Abstand zwischen Galvanometerspiegel und Skala,

D = Richtmoment

und W = Ausschlag auf der Skala

auf kleine Ausschlagwinkel φ beschränkt.

Bei der verwendeten Versuchsanordnung mit $r \approx 3{,}15$ m und einem maximalen Ablesebereich von $\Delta W_{max} \approx 700$ mm auf der verwendeten 1m-Skala ergibt sich für φ nach Gleichung 2 a der Wert 0,11 rad $\hat{=}$ $6{,}3^{\circ}$.

Mit der Beziehung $W \sim J_1$ soll nun ein Zusammenhang zwischen der Meßgröße W und dem temperaturabhängigen Wirkwiderstand R(T) der Anordnung Meßspule + Sinterprobe gefunden werden.

Zwischen den beiden Strömen J_1 im Zwischenkreis und J_2 im Meßkreis besteht die Beziehung

$$J_2 \sim Q \cdot J_1 \qquad (3)$$

mit

$$Q = \frac{(L_2/C_2)^{1/2}}{R_2} \qquad (4)$$

als Wert der Resonanzüberhöhung, wobei

L_2 = gesamte Induktivität im Meßkreis,

C_2 = " Kapazität " " ,

R_2 = gesamter Ohmscher Widerstand im Meßkreis.

Die Anwendbarkeit der Beziehungen 3 und 4 setzt voraus, daß der Meßkreis weitgehend rückwirkungsfrei an den Zwischenkreis angekoppelt ist.
Denn ebenso wie durch J_1 in der Kopplungsspule des Meßkreises eine Spannung induziert wird, induziert rückwärts auch J_2 in der Kopplungsspule des Zwischenkreises eine Spannung $- j\omega M \cdot J_2$, die aber umso weniger ins Gewicht fällt, je kleiner die Gegeninduktivität M ist.

Bei der verwendeten Meßanordnung wurde auf Grund der verfügbaren ausreichend hohen Senderenergie eine sehr schwache Kopplung gewählt, so daß der genannte unerwünschte Rückkopplungseffekt außer Betracht bleiben kann. Desgleichen wurden die beiden Galvanometerkreise über freitragende Luftspulen jeweils sehr lose an Meß- und Zwischenkreis angekoppelt.

Im Resonanzfall ergibt sich wegen $\omega_r = (L_2 \cdot C_2)^{-1/2}$ und mit Gleichung 4 für die Beziehung 3:

$$J_2 \sim (\omega_r \cdot \frac{L_2}{R_2}) \cdot J_1 \qquad (5)$$

J_2 wird während der Messung konstant gehalten (siehe Ziff. 3.12), desgleichen die Resonanz-Kreisfrequenz ω_r. Es ergibt sich somit die vereinfachte Beziehung:

$$J_1 \sim \frac{R_2}{L_2} \qquad (5a)$$

Der komplexe Scheinwiderstand $\bar{R}$ einer Luftspule ist nach Abzug des Gleichstromwiderstandes R_o der Spulenwicklung ein reiner Blindwiderstand, für den die Beziehung

$$\bar{R} - R_o = j \cdot \omega \cdot \frac{n^2 \cdot F}{l} \cdot \bar{\mu} \qquad (6)$$

mit n = Anzahl der Spulenwindungen

F = Fläche einer Spulenwindung

l = Länge der Spule

gilt. Eine Spule mit ferromagnetischem Kern stellt sich im Ersatzschaltbild durch eine Reihenschaltung eines rein Ohmschen Widerstandes R und einer Induktivität L dar, so daß

$$\bar{R} - R_o = R + j \cdot \omega L \qquad (7)$$

Aus den Gleichungen 6 und 7 ergibt sich

$$\bar{\mu} = \frac{R + j\omega L}{j\omega \cdot \frac{n^2 \cdot F}{l}} \quad \text{oder}$$

$$\bar{\mu} = \frac{L}{\frac{n^2 \cdot F}{l}} - j \cdot \frac{R}{\omega \cdot \frac{n^2 \cdot F}{l}} \qquad (8)$$

wofür sich folgende Zerlegung anbietet:

$$\bar{\mu} = \mu - j \cdot \mu' \quad \text{mit}$$

$$\mu = \frac{L}{\frac{n^2 \cdot F}{l}} \qquad (8\,a)$$ als reeller Reiheninduktivitäts-Permeabilität

und $$\mu' = \frac{R}{\omega \cdot \frac{n^2 \cdot F}{l}} \qquad (8\,b)$$ als imaginärer Reihenwiderstands-Permeabilität.

Für R und L ergeben sich folgende Beziehungen:

$$R = R(\mu) = \mu' \cdot \omega \cdot \frac{n^2 \cdot F}{l} \qquad (9\,a) \qquad \text{und}$$

$$L = L(\mu) = \mu \cdot \frac{n^2 \cdot F}{l} \qquad (9\,b).$$

Der Ohmsche Widerstand R_2 (T) im Meßkreis setzt sich aus folgenden Teilwiderständen zusammen:

$R_{20}(T)$ = Gleichstromwiderstand der Meßspulenwicklung,

$R_{21}(\mu')$ = Ohmscher Widerstand der Meßspule, der auf die magnetischen Verluste in der Probe zurückzuführen ist,

R_{22} = übriger Ohmscher Widerstand im Meßkreis.

Der induktive Widerstand $L_2(T)$ im Meßkreis setzt sich zusammen aus

$L_{21}(\mu)$ = induktiver Widerstand der Meßspule,

L_{22} = übriger induktiver Widerstand im Meßkreis.

μ und μ' sind temperaturabhängig, also

$$\mu = \mu(T) \quad \text{und} \quad \mu' = \mu'(T).$$

Unter Verwendung der vorgenannten Zerlegung von $R_2(T)$ und $L_2(T)$ ergibt sich für die Beziehung 5 a:

$$J_1 \sim \frac{R_2(T)}{L_2(T)} = \frac{R_{20}(T) + R_{21}(\mu') + R_{22}}{L_{21}(\mu) + L_{22}} \qquad (5\,b)$$

Eine Abschätzung der induktiven Widerstände ergibt: $L_{22} \gg L_{21}(\mu)$ (siehe auch Ziff. 3.12, Resonanzverstimmung im Meßkreis).

Desgleichen nehmen die Ohmschen Widerstände $R_{20}(T)$ und R_{22} im Vergleich zu $R_{21}(\mu')$ nur relativ kleine Werte an. Dies ist u.a. darauf zurückzuführen, daß zur Herstellung der Meßspule einschließlich der Zuleitungen im Bereich des Ofens Ag-Draht von 1 mm Ø und für die übrigen Verbindungsleitungen, die möglichst kurz gehalten wurden, versilberter Cu-Draht von 1,5 mm Ø verwendet wurden.

$L_{21}(\mu)$ kann also gegenüber dem sehr viel größeren L_{22} = const vernachlässigt werden. Eine Elimination von $R_{20}(T)$ und R_{22} oder ihre Vernachlässigung gegenüber dem gesuchten Wert $R_{21}(\mu')$ ist nicht erforderlich, da sie bei der graphischen Auswertung der Wirkwiderstandskurven (siehe Ziff. 5.11) ohnehin auf eine einfache Art

abgetrennt werden können.

Aus der Beziehung 1 und 5 b ergibt sich somit:

$$W(T) \sim R_{20}(T) + R_{21}(\mu') + R_{22}$$

Ein Teil der obenstehenden Beziehungen, insbesondere Gleichung 6, gilt streng genommen nur für geschlossene Spulen mit Ringproben. Dies wird jedoch für vorliegende Untersuchungen nicht als ein Nachteil der Meßmethode erachtet, da weder die Gewinnung von Absolutwerten des Wirkwiderstandes oder der gleichsinnig laufenden Anfangspermeabilität der Sinterprobe noch eine quantitative Erfassung der Gesamtverluste, unterschieden etwa in Wirbelstrom-, Hysterese- und Nachwirkungsverluste, beabsichtigt ist.

Für die Zielsetzung der Arbeit ist es demgegenüber ausreichend, die zu untersuchenden Sinterproben, einschließlich speziell erforderlicher Eichproben, hinsichtlich ihrer Masse und Form konstant zu halten, um durch Vergleich der temperaturabhängigen Wirkwiderstandskurven untereinander und durch Prüfung ihrer Zerlegbarkeit in Teilkurven verwertbare Aussagen über den Fortschritt der Legierungsbildung im Zuge der Sinterung zu erhalten.

3.2 Meßmethode II

Die unter Ziff. 3.1 beschriebene Wechselfeldmethode[5] wurde zur Durchführung der Untersuchungen an Einkomponentensystemen (Ziff. 2.2) dahingehend abgeändert, daß aus den beiden induktiv gekoppelten Resonanzkreisen durch Weglassen entsprechender Schwingkreiselemente ein Transformator oder Übertrager erhalten wurde (Bild 1 b).

3.21 Meßapparatur

Auf einen Hohlzylinder (l = 70 mm, d = 11 mm, w = 2 mm) aus Drehporzellan mit einem Feingewinde auf der Mantelfläche wurden zweimal 100 Windungen eines 0,25 mm starken Aluminiumdrahtes als Primär- bzw. Sekundärspule aufgebracht.

Der Hohlzylinder dient zur Aufnahme der zu untersuchenden, in Glasröhrchen (l = 60 mm, d = 6 mm) eingeschmolzenen Pulverproben. Die Probe ist hierbei als ein beiden Spulen gemeinsamer Kern zu betrachten.

Diese Übertrageranordnung befindet sich im Zentrum eines rotationssymmetrisch ge-

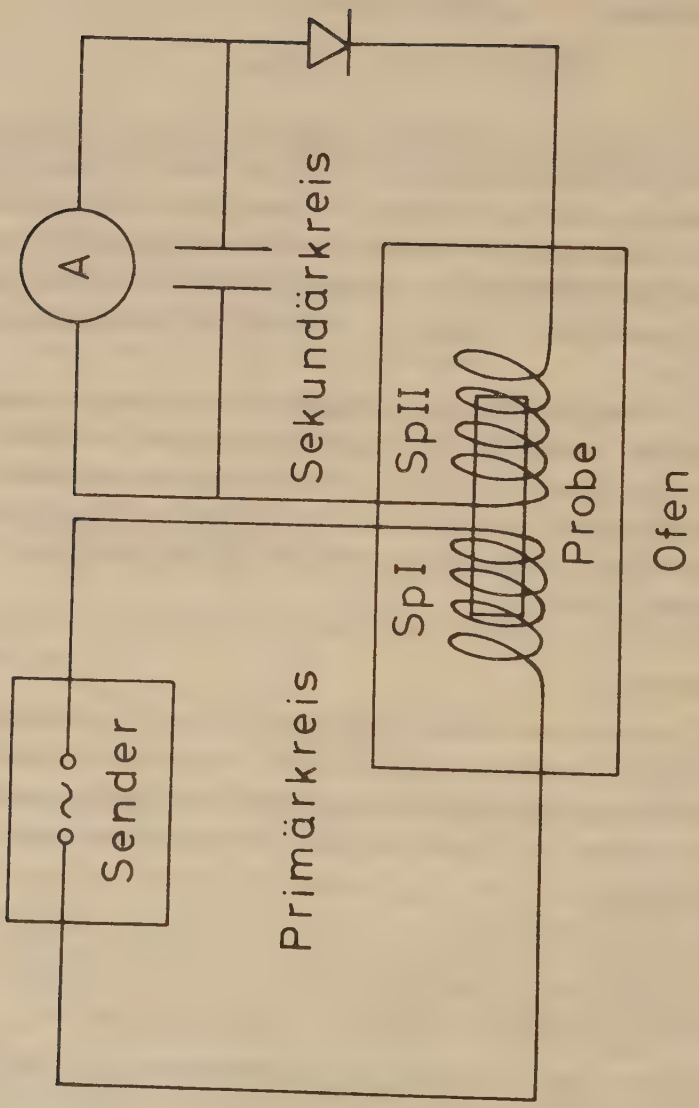


Bild 1 b. Meßanordnung II

bauten, elektrisch beheizbaren Ofens (Chromnickeldrahtwicklung). Die Temperaturmessung am Ort der Probe erfolgt durch das Thermoelement Chromel/Alumel in Verbindung mit dem Galvanometer G_3 (siehe Ziff. 3.11, Seite 5).

Zur Strommessung im Sekundärkreis wird nach Gleichrichtung mit einer Ge-Diode ein empfindliches Amperemeter verwendet.

Sämtliche Verbindungsleitungen in beiden Kreisen bestehen aus 1,5 mm starkem, versilberten Cu-Draht und wurden möglichst kurz gehalten.

3.22 Meßvorgang

Die Senderenergie wird bei der gewählten Meßfrequenz von 15 MHz während der Messung konstant gehalten. Bei steigender und fallender Temperatur (Bereich: 20° C - 450° C) der Übertrageranordnung Spule SpI/Probe/Spule SpII wird die Stromstärke J_2 im Sekundärkreis als Funktion der Temperatur aufgenommen.

3.23 Qualitative Bewertung der Meßgröße J_2

Der am Amperemeter A abgelesene Wert J_2 ist eine Funktion des Wechselstroms mit der komplexen Amplitude $\bar{J}_2$:

$$J_2 = g(\bar{J}_2) \qquad (10)$$

entsprechend der Durchlaßkennlinie der zur Stromgleichrichtung verwendeten Ge-Diode.

Unter Bezugnahme auf Ziff. 3.13, Seite 7, kann für nicht zu kleine Stromstärken die Gleichung 10 durch die Beziehung

$$J_2 \sim /J_2/ \qquad (11)$$

ersetzt werden. Die Werte J_1 liegen etwa zwischen 1,5 und 35 mA.

Für die weiteren Betrachtungen ist es zweckmäßig, die Übertrageranordnung als linearen, passiven Vierpol mit folgender Ersatzschaltung zu behandeln (Bild 1 c):

$\bar{U}_1$, $\bar{J}_1$ bzw. $\bar{U}_2$, $\bar{J}_2$ sind die komplexen Spannungs- und Stromamplituden im Primär- bzw. Sekundärkreis.

$\bar{Z}_1$, $\bar{Z}_2$ und $\bar{Z}_3$ sind komplexe Widerstände, die sich aus Ohmschen Widerständen und Induktivitäten zusammensetzen.

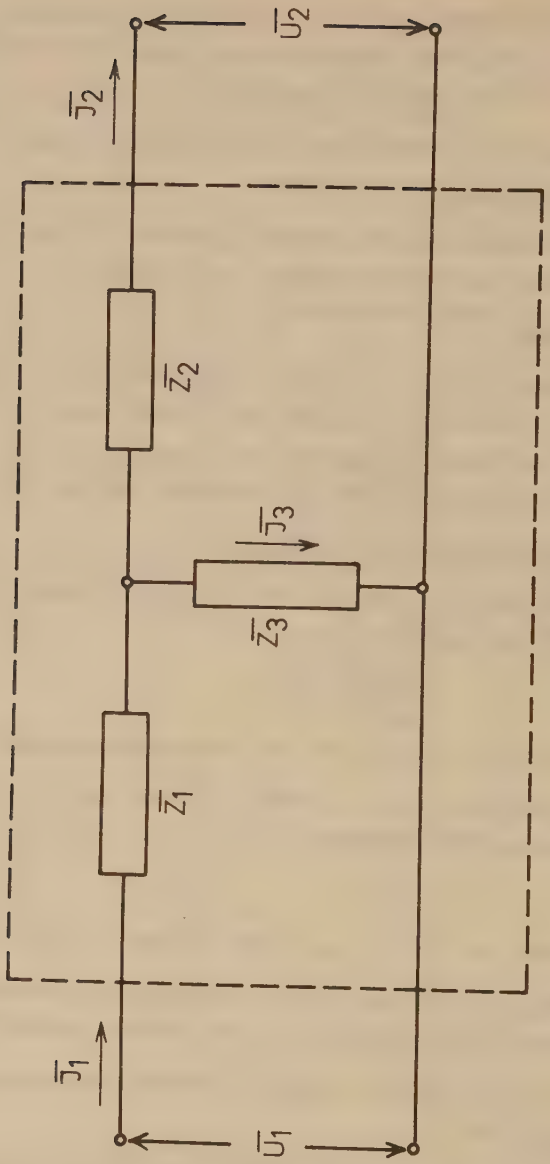


Bild 1 c. Vierpolersatzschaltung für die Meßanordnung II

Ableitung der Vierpolgleichungen:

$$\bar{U}_1 = \bar{A}_{11} \cdot \bar{U}_2 + \bar{A}_{12} \cdot \bar{J}_2 \qquad (12)$$

$$\bar{J}_1 = \bar{A}_{21} \cdot \bar{U}_2 + \bar{A}_{22} \cdot \bar{J}_2 \qquad (13).$$

Die Eingangsspannung $\bar{U}_1$ ist die Summe der Spannungen $\bar{Z}_1 \cdot \bar{J}_1$ und $\bar{Z}_3 \cdot \bar{J}_3$, also

$$\bar{U}_1 = \bar{Z}_1 \cdot \bar{J}_1 + \bar{Z}_3 \cdot \bar{J}_3 \qquad (14)$$

Der Eingangsstrom $\bar{J}_1$ ist die Summe der Ströme $\bar{J}_2$ durch $\bar{Z}_2$ und $\bar{J}_3$ durch $\bar{Z}_3$:

$$\bar{J}_1 = \bar{J}_2 + \bar{J}_3 \qquad (15)$$

An $\bar{Z}_3$ liegt die Spannung $\bar{Z}_3 \cdot \bar{J}_3$ als Summe der Spannung $\bar{Z}_2 \cdot \bar{J}_2$ und der Ausgangsspannung $\bar{U}_2$:

$$\bar{Z}_3 \cdot \bar{J}_3 = \bar{Z}_2 \cdot \bar{J}_2 + \bar{U}_2 \qquad (16).$$

Gleichung 12 erhält man sodann aus Gl. 14, wenn $\bar{J}_1$ durch $\bar{J}_2$ und $\bar{J}_3$ aus Gl. 15 ersetzt und anschließend $\bar{J}_3$ durch $\bar{J}_3$ aus Gl. 16 ausdrückt:

$$U_1 = \left(1 + \frac{\bar{Z}_1}{\bar{Z}_3}\right) \cdot \bar{U}_2 + \left[\bar{Z}_2 + \bar{Z}_1 \left(1 + \frac{\bar{Z}_2}{\bar{Z}_3}\right) \right] \cdot \bar{J}_2 \qquad (12\,a).$$

Gl. 13 erhält man aus Gl. 15, wenn darin $\bar{J}_3$ durch $\bar{J}_3$ aus Gl. 16 ersetzt wird:

$$\bar{J}_1 = \frac{1}{\bar{Z}_3} \cdot \bar{U}_2 + \left(1 + \frac{\bar{Z}_2}{\bar{Z}_3}\right) \cdot \bar{J}_2 \qquad (13\,a).$$

Da die Übertrageranordnung symmetrisch aufgebaut ist, gilt: $\bar{Z}_1 = \bar{Z}_2$. Dem Widerstand $\bar{Z}_3$ als Bindeglied zwischen dem Eingang und dem Ausgang des Vierpols - auch als Kernwiderstand bezeichnet - kommt die Funktion einer Art Widerstandskopplung zu.

Im folgenden gelte: $\bar{Z}_1 = \bar{Z}_2 = \bar{Z}$ und $\bar{Z}_3 = \bar{Z}_K$ mit $\bar{Z} = R + j\,\omega$ (L-M) und $\bar{Z}_K = R_K + j\,\omega\,M$, entsprechend der Darstellung einer Spule mit Kern im Ersatzschaltbild durch eine Reihenschaltung eines Ohmschen Widerstandes und einer Induktivität bzw. Gegeninduktivität (M).

Mit den vorgenannten geänderten Bezeichnungen für die komplexen Widerstände nehmen die Gleichungen 12 a und 13 a folgende Form an:

$$\bar{U}_1 = (1 + \frac{\bar{Z}}{Z_K}) \cdot \bar{U}_2 + \bar{Z}\,(2 + \frac{\bar{Z}}{Z_K}) \cdot \bar{J}_2 \qquad (12\ b)$$

$$\bar{J}_1 = \frac{1}{\bar{Z}_K} \cdot \bar{U}_2 + (1 + \frac{\bar{Z}}{Z_K}) \cdot \bar{J}_2 \qquad (13\ b).$$

Da die Meßanordnung II einen nahezu im Kurzschluß arbeitenden Transformator darstellt, ergibt sich mit $\bar{U}_2 = 0$ aus Gleichung 12 b:

$$\bar{J}_2 = \frac{\bar{Z}_K}{\bar{Z}\,(\bar{Z} + 2\,\bar{Z}_K)} \cdot \bar{U}_1 \qquad (17)$$

oder

$$\bar{J}_2 = \underbrace{\frac{\bar{U}_1}{R + j\,\omega\,(L-M)}}_{F_1} \cdot \underbrace{\frac{R_K + j\,\omega\,M}{(R+2R_K) + j\,\omega\,(L+M)}}_{F_2} \qquad (17\ a)$$

Der Faktor F_1 ändert sich mit zunehmendem M sehr stark.

F_1 ist für $M < L$ mit $(L-M) \approx$ const (unterer Temperaturbereich bis zur Temperatur des Beginns der Brückenbildung zwischen den Pulverteilchen der Probe, siehe Ziff. 5.21 - 5.23) wegen $/R/ \ll /j\,\omega\,(L-M)/$ praktisch bestimmt durch den Wert

$$\frac{/\bar{U}_1/}{/j\,\omega\,(L-M)/} \approx \text{const}$$

($\bar{U}_1$ = const, Voraussetzung nach Ziff. 3.22).

Für $M \rightarrow L$ oder $(L-M) \rightarrow 0$ nimmt F_1 stark zu und erreicht asymptotisch den Wert

$$\frac{/\bar{U}_1/}{/R/}$$ (Sättigungswert, siehe z. B. Bild 43, Kurve K III).

Abschätzung für F_2:

F_2 ändert sich nur relativ gering, da R und R_K etwa von gleicher Größe sind und zudem gegenüber den Induktivitäten auf jeden Fall zu vernachlässigen sind.

Für $M = L/2$ (mittlere Kopplungsgüte) und $M = L$ (streuungsfreier Transformator)

nimmt F_2 die Näherungswerte 1/3 bzw. 1/2 an.

Die im Sekundärkreis gemessene Stromstärke J_2 (siehe Gl. 10 und die Beziehung 11) ist also näherungsweise bestimmt durch den Ausdruck

$$J_2 \sim /\bar{J}_2/ \sim \frac{/U_1/}{/j\omega\,(L-M) + R_K/} \qquad (18)$$

mit den 3 temperaturabhängigen Variablen

$L = L(T)$, $M = M(T)$ und $R_K = R_K(T)$.

4. Probenherstellung, Sinterung und Aufnahme der Wirkwiderstandskurven

4.1 Zweikomponentensystem Ni/Cu (15)

Entsprechend dem Ziel der Arbeit (siehe Ziff. 2, Seite 2) wurde hinsichtlich der zu untersuchenden Metallpulver auf idealisierte Versuchsbedingungen bewußt verzichtet und auf sogenannte technische Gebrauchspulver zurückgegriffen. Als Cu-Komponente wurde elektrolytisch gewonnenes Cu-Pulver[I], vorliegend in 8 Siebfraktionen, verwendet. Die wichtigsten Kenngrößen dieser Pulver sind in Tafel 1 a zusammengestellt. Aus den Daten der Siebanalyse (Spalte 3) wurden jeweils stark vereinfachte Gaußverteilungen graphisch skizziert und daraus in grober Näherung mittlere Teilchendurchmesser (Spalte 4) gewonnen, die zu einander im Verhältnis 1:1,4 : 1,7 : 2 : 2,5 : 5 : 7 stehen.

Der äußeren Form nach sind die Cu-Teilchen als vielgestaltig zu bezeichnen, und zwar derart, daß um deren jeweilige Umrisse gedachte tangierende Hüllkurven im Durchschnitt Ellipsoid- bzw. Kugelform haben dürften.
Bei dem verwendeten Ni-Pulver[II] mit der Bezeichnung SF325 handelt es sich um näherungsweise kugelförmige Teilchen mit aufgerauhter Oberfläche und einem mittleren Durchmesser von 11 μm.

Die Cu-Pulver Nr. 1 bis 8 (Tafel 1 a) wurden jeweils mit dem Ni-Pulver SF325 im Gewichtsverhältnis 15 (Cu) : 85 (Ni) gut vermischt. Diese Durchmischung der beiden Komponenten erfolgte in einem waagrecht rotierenden, kreisrunden Glashohlzylinder (1 Umdrehung/s), dessen Innenfläche eine starke Welligkeit von periodisch wechselnder Richtung aufweist. Als Mischdauer wurde bei einer Pulvermenge von ca. 100 g eine halbe Stunde als vollkommen ausreichend erachtet, da selbst bei so unterschiedlichen Mischzeiten wie 20 min, 1 h und 3 h (1:3:9) keine Unterschiede im Sinterverhalten festgestellt werden konnten.
Von den fertigen Pulvermischungen wurden jeweils gleiche Mengen (4 g) abgewogen

---

I) Hergestellt von der Fa. Norddeutsche Affinerie AG, Hamburg, der an dieser Stelle für ihre Unterstützung gedankt sei.
II) Durch Vermittlung der Fa. Klöckner & Co., Duisburg, bezogen von der Sherritt Gordon Mines Ltd., Fort Saskatchewan, Alberta, Kanada.

Tafel 1 a: Kenngrößen der verwendeten Cu-Pulver

Pulver Nr.	Gewinnung	Siebanalyse	mittlerer Teilchen-durchmesser	Reinheits-grad	O_2-Gehalt
1		>60 µm: 2% >40 µm: 60% >37 µm: 34% <37 µm: 4%	48 µm		0,1 Gew. %
2		>75 µm: 6% >60 µm: 88% <60 µm: 6%	67 µm		
3		>90 µm: 7% >75 µm: 83% <75 µm: 10%	82 µm		
4	elektrolytisch	>100 µm: 5% >90 µm: 90% <90 µm: 5%	95 µm	Cu-Gehalt 99,8-99,9 Gew. %	fallend
5		>150 µm: 1% >100 µm: 93% <100 µm: 6%	120 µm		bis
6		>300 µm: 2% >150 µm: 98% <150 µm: -	240 µm		
7		>400 µm: 0,5% >300 µm: 92% <300 µm: 7,5%	335 µm		
8		>500 µm: 5% >400 µm: 92% <400 µm: 3%	455 µm		0,04 Gew. %

und mittels einer hydraulischen Handpresse bei einem Preßdruck von 3 t/cm^2 zu flachen Zylindern (Matrizendurchmesser d = 20 mm, Höhe h = 2 mm) gepreßt. Eine derartige Dimensionierung des Preßkörpers (Tablettenform) bringt den Vorteil, daß auch beim einseitigen Pressen nur geringe örtliche Dichteunterschiede[6] auftreten. Für die Dichteverteilung im Inneren eines Preßkörpers ist nach G. C. Kuczynski und J. Zaplatynskyj[7] das Verhältnis h/d maßgebend; je kleiner der Wert h/d ist, desto geringer ist die Dichtestreuung im Preßkörper.

Aus den somit erhaltenen Pulverpreßlingen (Probe Nr. I bis VIII, siehe Tafel 1 b) wurden quaderförmige Stäbchen mit den Abmessungen 2 mm x 3 mm x 20 mm (ca. 0,8 g Masse) herausgeschnitten. Die Probenoberfläche beträgt 2,1 cm^2.

Für die zu untersuchenden 8 Pulverproben wurde nun eine Sinterbehandlung nach dem Übersichtsschema der Tafel 2 gewählt. Aus 5 Sintertemperaturen T_1, ..., T_5 und 13 verschieden langen Sinterzeiten t_1, ..., t_{13} zwischen 10 und 8800 min ergeben sich für eine Probenart 28 Wertepaare (T_n, t_m), welche die gleiche Zahl von einander verschiedenen Sinterbehandlungen und damit unterschiedlicher Sinterzustände symbolisieren.

Zur Untersuchung der 8 Pulverproben wären somit insgesamt 8 x 28 = 224 Sinterungen mit einer Gesamtsinterdauer von rund 145 Tagen erforderlich. Derart extrem lange Sinterzeiten lassen sich dadurch vermeiden, daß man für jeweils eine Probe bei einer bestimmten Temperatur eine Art Etappensinterung mit dazwischenliegenden Messungen durchführt:

Sinterung (T_n, t_1) ⟶ Messung 1

\+ Sinterung (T_n, t_2-t_1) ⟶ Messung 2

\+ Sinterung (T_n, t_3-t_2) ⟶ Messung 3

⋮

\+ Sinterung (T_n, t_m-t_{m-1}) ⟶ Messung m

Zur Untersuchung des Sinterverhaltens einer Pulverprobe (Gewinnung von Sinterisothermen!) werden hierzu lediglich 5 Probenstücke entsprechend den 5 gewählten Sintertemperaturen benötigt; für die 8 Pulverproben I - VIII sind es somit 40 Proben-

Tafel 1 b: Zusammensetzung und Kennzeichnung der Ni/Cu-Pulverproben

Probe Nr.	Cu-Konz.	Ni-Komponente Qualität	Ni-Komponente Korngröße	Cu-Komponente Qualität	Cu-Komponente mittlere Korngröße	Preßdruck
I				Nr. 1	48 µm	
II				Nr. 2	67 µm	
III				Nr. 3	82 µm	
IV	15 Gew.%	SF 325	11 µm	Nr. 4	95 µm	3 t/cm^2
V				Nr. 5	120 µm	
VI				Nr. 6	240 µm	
VII				Nr. 7	335 µm	
VIII				Nr. 8	455 µm	

Tafel 2: Übersichtsschema für die Sinterbehandlung der gepreßten Pulverproben Nr. I - VIII (Tafel 1 b)

Sinter-temperatur	Sinterzeiten in min für die Proben I - VIII						
600° C	50	300	1200	3000		8800	
700° C	50	100	200	400	1500	4500	
800° C	50	100	200	400	1500		
900° C	50	100	200	400	1500		
1000° C	10	20	50	100	200	400	800

stücke.

Durch Verwendung eines kreiszylindrischen Probenträgers aus Drehporzellan, ähnlich dem Magazin eines Trommelrevolvers, konnten jeweils 8 Probenstücke gleichzeitig gesintert werden. Die Gesamtsinterdauer reduzierte sich damit bei insgesamt 28 Sinterungen auf rund 12 Tage.
Hinsichtlich der Zahl der benötigten Probenstücke ergibt sich eine Einsparung von 82 % und von 92 % bezüglich der Gesamtsinterzeit.

Die Sinterung wurde unter Wasserstoffatmosphäre durchgeführt und dabei die Durchflußmenge von H_2 mit ca. 1 l/h zur Vermeidung einer Störung der Temperaturverteilung im Sinterofen möglichst gering gehalten.
Die Temperatur am Ort der Sinterproben wurde mittels des Thermoelements Chromel/Alumel in Verbindung mit der vorhandenen Temperatur-Regelautomatik des Sinterofens eingestellt und während des Zeitraums der Sinterung möglichst konstant gehalten. Als Temperaturschwankungsbreite ergaben sich Werte von maximal 0,4 % bis 0,6 % für Sintertemperaturen zwischen 600^{o} C und 1000^{o} C.

Auf eine Korrektur der Sinterzeit hinsichtlich des Einflusses der Aufheiz- und der Abkühlzeit, die jeweils sehr kurz gehalten wurden, konnte auf Grund einer vorherigen Abschätzung verzichtet werden.

Die gesinterten Probenstücke wurden vor Messung des Wirkwiderstandes (in der unter Ziff. 3.11 beschriebenen Meßapparatur) keinerlei Vorbehandlung unterzogen.

Zur Messung wird die Probe in einen einseitig geschlossenen Quarzglaszylinder (l = 24 mm, J Ø = 4 mm), der axial an einen 1,35 m langen Glasstab angeschmolzen ist, gesteckt. Dieser einfache Probenträger kann vom Meßplatz aus innerhalb eines Glasrohrs (Träger der Meßspule, l = 1,1 m, J Ø = 6 mm) beliebig in Richtung der Spulenachse verschoben werden.

Hiermit kann die Probe bei jeder Messung genau in das Zentrum der Spule eingebracht werden. Der Probenträger wird dabei so weit in Richtung der Meßspule bewegt, bis das Galvanometer G_2 ein Maximum des Wirkwiderstandes anzeigt.

Der durch Leermessung erhaltene Wirkwiderstand der Meßspule steigt nahezu geradlinig mit der Temperatur an. Er wird jedoch für die Auswertung der Wirkwiderstandskurven explizit nicht benötigt (siehe Ziff. 5.11).

Die Zeitdauer für eine Messung beträgt insgesamt etwa 17 min, sie setzt sich zusammen:

1. aus der Aufheizzeit von 4 min, während der die Anordnung Meßspule + Probe auf eine Temperatur von 450° C gebracht wird,
2. aus der Meßzeit von 11 min, während der nach Ausschaltung der Heizung bei fallender Temperatur der Wirkwiderstand zwischen 400° C und 100° C für Temperaturschritte von 10° C bzw. 5° C (bei schnellablaufender Widerstandsänderung) ermittelt wird (siehe Ziff. 3.12),
3. aus der Zeit von 2 min für den Probenwechsel, während der eine intensive H_2-Spülung des Ofens durchgeführt wird.

Zur Durchführung der insgesamt 224 erforderlichen Messungen wurde demnach eine Gesamtmeßzeit von nur 63 1/2 h benötigt.

4.2 Einkomponentensysteme Cu, Fe, Ni, Zn

Die unter Ziff. 2.2 aufgeführten Metallpulver wurden in 60 mm lange (Ziff. 3.21, Seite 11), einseitig zugeschmolzene Glasröhrchen bis zu 35 mm Höhe (Klopfdichte) eingefüllt. Die somit zu etwa 60 % gefüllten Glasröhrchen wurden dann durch gasdurchlässige Glimmerplättchen unmittelbar am freien Ende der Pulversäule abgeschlossen und an der noch offenen Stirnseite zugeschmolzen. In der unter Ziff. 3.2 beschriebenen Übertrageranordnung wurde für jede der zu untersuchenden Proben der Sekundärstrom als Funktion der Temperatur zwischen 50° C und 400° C aufgenommen. Die Messungen wurden jeweils bei steigender und fallender Temperatur durchgeführt.

Bei einigen Versuchen blieben die Glasröhrchen einseitig offen; die genannten Messungen wurden in diesen Fällen im Wasserstoffstrom bzw. unter Zutritt atmosphärischer Luft vorgenommen.

5. Versuchsergebnisse, Auswertung und Diskussion

5.1 Zweikomponentensystem Ni/Cu (15)

Der gemessene Wirkwiderstand der Sinterproben - gleichsinnig mit der Permeabilität verlaufend (Ziff. 3.13) - erreicht etwas unterhalb der Curietemperatur ein relatives Maximum. Bei Mischkristallen hängt die Temperaturlage dieser Maxima, Hopkinsonmaxima genannt, wie die der Curiepunkte von der Konzentration der Komponenten ab. Die Komponenten Ni und Cu bilden eine lückenlose Reihe fester Lösungen (Mischkristalle mit kubisch flächenzentriertem Gitter).

Die Hopkinsontemperaturen liegen auf einer Geraden (siehe Bild 2), die bei etwa 32 Gew.% Cu die Raumtemperatur erreicht. Die Curietemperaturen würden auf einer hierzu parallellaufenden Geraden liegen, die in Richtung der Ordinate um etwa $6 - 7^{\circ}$ C zu höheren Temperaturen hin verschoben wäre.

Bei den gemessenen Proben sind die Hopkinsonmaxima mehr oder weniger breit ausgebildet, je nachdem, ob eine einheitliche Konzentration oder ein Konzentrationsspektrum vorliegt.

Bild 3 zeigt zur Veranschaulichung dessen die Wandlung der Kurvenform des über der Temperatur aufgetragenen Wirkwiderstandes für eine willkürlich ausgewählte, ansteigende Reihe (1 - 10) des Sintergrades der Ni/Cu (15)-Pulvermischung nach entsprechender Sinterung. Diese 10 Kurven sind eine Auswahl aus den 228 gemessenen Wirkwiderstandskurven.

Kurve 1 zeigt den Wirkwiderstandsverlauf der ungesinterten, gepreßten Pulverprobe, ein Kurvenverlauf, der auch dem des reinen Ni und seiner Legierungen (Verschiebung des Maximums in Richtung der Temperaturachse) entspricht. Einem schmalen Maximum bei etwa 352° C folgt bei 355° C ein steiler Abfall (Ni-Abfall!).

Bei fortschreitender Sinterung verbreitern sich die Maxima (Kurve 2 und 3) und verschieben sich in Richtung niedriger Temperaturen, gleichzeitig verliert die Ni-Stufe an Höhe. Ab Kurve 4 löst sich das Maximum vom Ni-Abfall und wandert bis zum Erreichen eines Umkehrpunktes in Richtung niedriger Temperaturen weiter. Dabei wird das Maximum langsam höher und schmäler. Die Ni-Stufe verschwindet schließlich ganz (Verbrauch des Ni zur Legierungsbildung!).

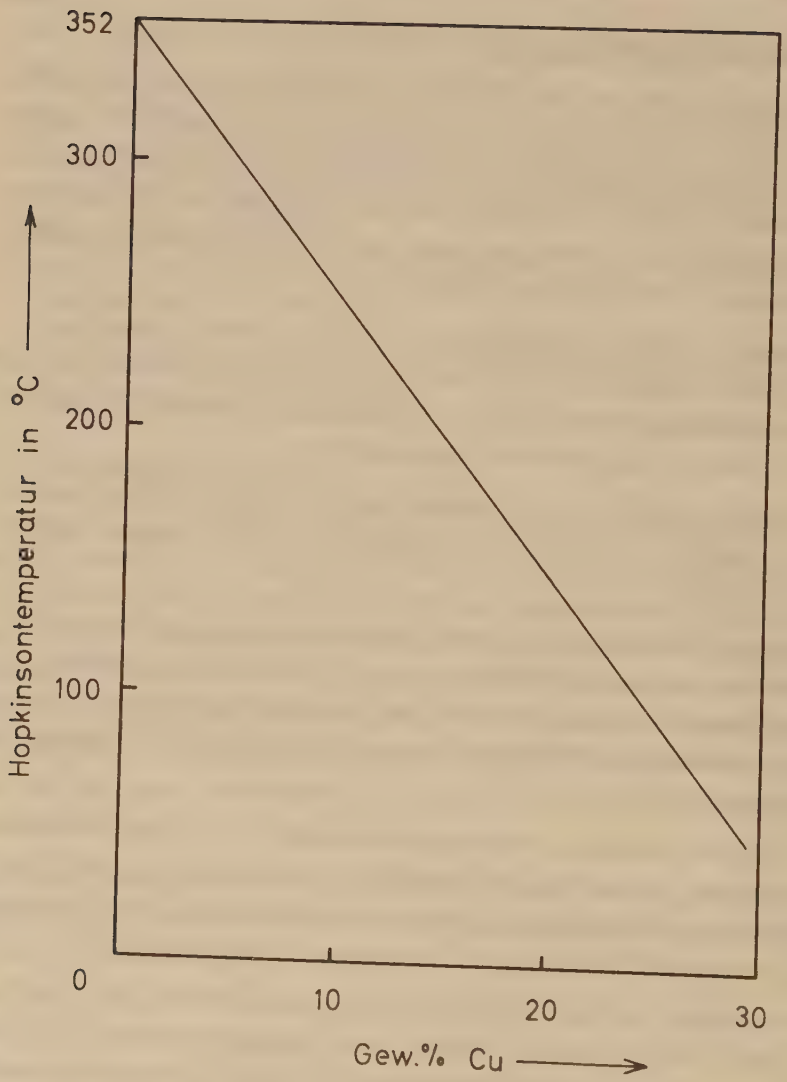


Bild 2. Temperaturlage der Hopkinsonmaxima von Ni-Cu-Legierungen bei verschiedenen Cu-Gehalten

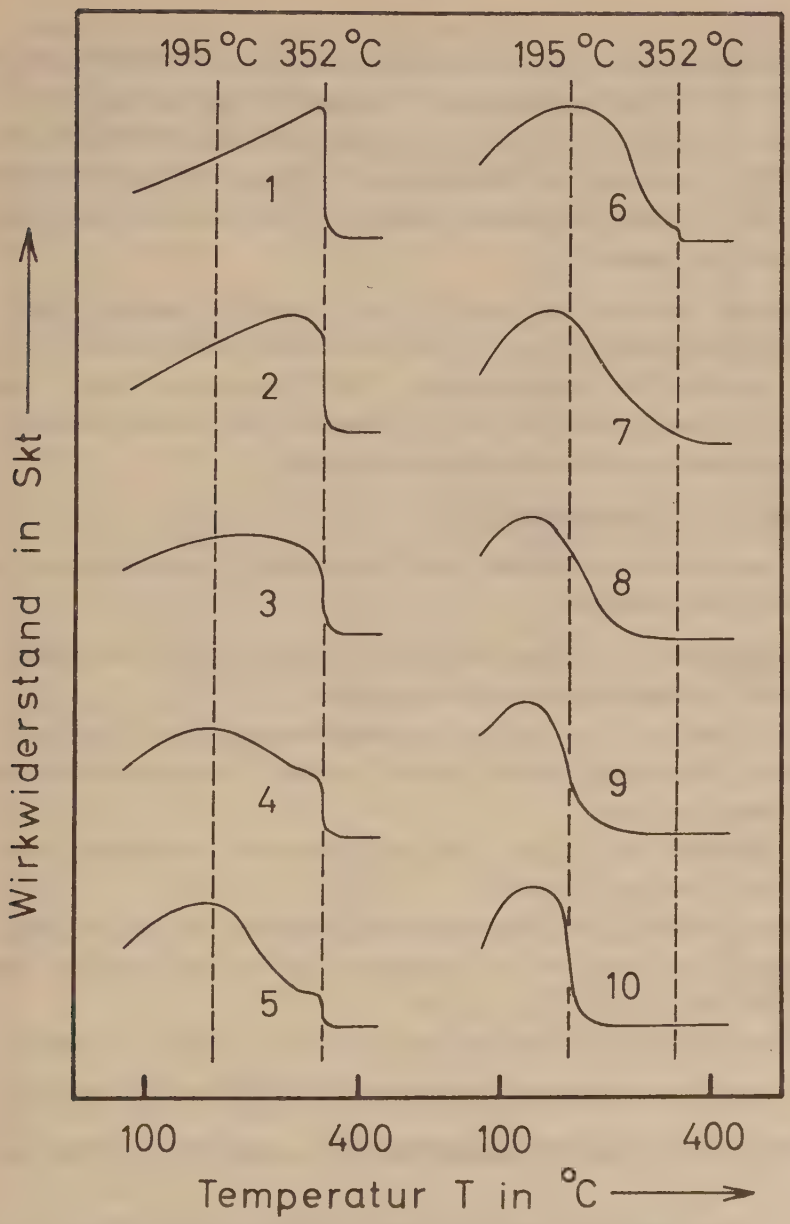


Bild 3. Wirkwiderstandskurven in der Reihenfolge ansteigenden Sintergrades

An sich wäre zu erwarten, daß sich die Hopkinsonmaxima monoton der Temperaturgrenze T = 195° C (Lage des Maximums bei optimaler Homogenisierung) nähern. In Wirklichkeit wird diese Temperatur jedoch unterschritten. Eine Erklärung hierfür wird in Ziff. 5.13 gegeben. Die Rückwanderung der Maxima - der Umkehrpunkt liegt bei etwa 140° C - unter gleichzeitiger Erhöhung und Ausbildung eines neuen Steilabfalls erfolgt sehr langsam.

Im Endzustand, als den man die Kurve für eine erschmolzene Legierung gleicher Zusammensetzung annehmen kann, fällt dann ein schmales, hohes Maximum (wie Kurve 1) gerade mit der Temperaturmarke T = 195° C zusammen. Kurve 10 zeigt, daß eine 13-stündige Sinterung bei 1000° C noch nicht genügt, um den Endzustand der Homogenisierung auch nur annähernd zu erreichen.

5.11 Definition des Eigenschaftswertes E

Für die Auswahl und Verwendbarkeit eines Eigenschaftswertes sind vor allem folgende Gesichtspunkte maßgebend:

1. Der Eigenschaftswert muß sich leicht ermitteln lassen, da meist eine relativ große Zahl zu untersuchender Proben gegeben ist.
2. Der Eigenschaftswert muß bei konstanter Sintertemperatur T eine monoton zunehmende Funktion der Sinterzeit t und bei konstantem t eine monoton zunehmende Funktion von T sein.
3. Der Eigenschaftswert E = E(T, t) muß entsprechend dem Fortschritt der Sinterung einem Grenzwert zustreben.
4. In einem möglichst großen Temperatur- und Zeitbereich muß sich der Eigenschaftswert als Produkt von zwei Funktionen je einer Variablen darstellen lassen:
   $E(T,t) = \text{const} \cdot E_1(t) \cdot E_2(T)$ (19)
   Die Notwendigkeit dieser Forderung ergibt sich dann aus Ziff. 5.12, Seite 32.

Der im Folgenden zu definierende Eigenschaftswert E erfüllt diese Forderungen.

Die Definition des verwendeten Eigenschaftswertes E soll an Bild 4 erläutert werden:

Kurve K zeigt den temperaturabhängigen Wirkwiderstandsverlauf der Anordnung "Meßspule + willkürlich ausgewählte Sinterprobe". Die gestrichelte Kurve Tg gibt näherungsweise den Wirkwiderstand der paramagnetischen Probenbereiche und der

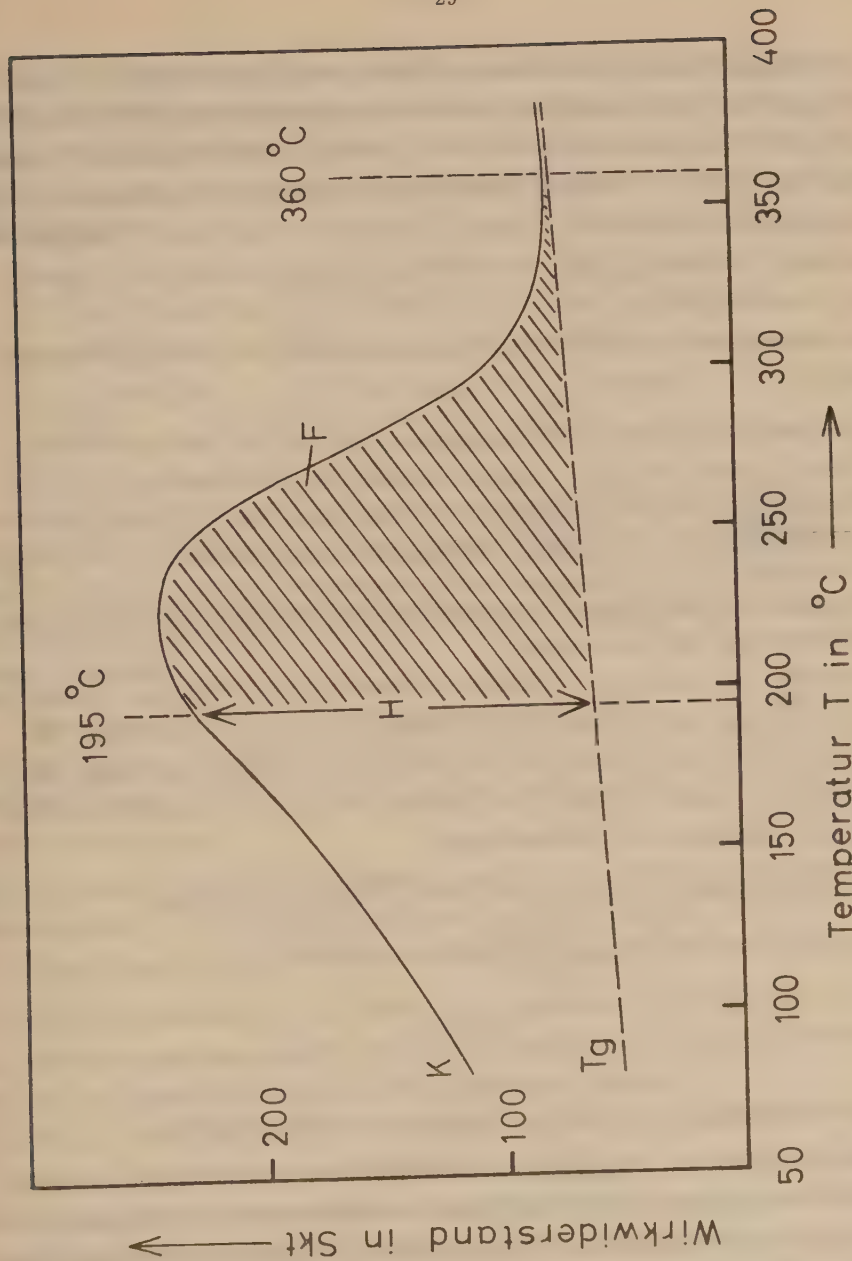


Bild 4. Definition des Eigenschaftswertes E

leeren Meßspule wieder. Ein Vorabzug des durch Leermessung ermittelten Spulenwiderstandes ist nicht erforderlich. Sein Wert erniedrigt sich von 400° C bis 100° C um etwa 40 % des Wertes bei 400° C. Den quantitativ gleichen temperaturabhängigen Verlauf zeigt der o. g. Wirkwiderstand der paramagnetischen Probenbereiche. Beide Teilwiderstände können daher als Summe (Kurve Tg) von der Kurve K abgezogen werden. Kurve Tg zeigt den selben Verlauf wie die Tangente an Kurve K im Bereich von 360° C bis etwa 400° C.

Zur Definition des Eigenschaftswertes E wurden folgende zwei Größen herangezogen (Bild 4):

1. die schraffierte Fläche F, die eingeschlossen wird von der Kurve K und der Kurve Tg sowie den beiden Temperaturmarken 195° C (Hopkinsonmaximum im Endzustand) und 360° C (Fußpunkt der Ni-Stufe, siehe Ziff. 5.1, Seite 25),
2. die Höhe H als Ordinatendifferenz der Kurven K und Tg bei 195° C.

Einen Zusammenhang herzustellen zwischen der Änderung dieser beiden Größen und dem Sinterablauf, fällt nicht schwer:

Die Abnahme der schraffierten Fläche F bei fortschreitender Sinterung - bildlich gesehen durch eine Linksverschiebung der Wirkwiderstandskurven verursacht - läßt sich zwanglos als eine Verringerung des Anteils der Ni-reichen Legierungen (einschließlich des reinen Ni) deuten. Dem Ansteigen der Höhe H entspricht eine Erhöhung des Mengenanteils der Endkonzentration.

Als Eigenschaftswert wird nun aus den Größen F und H der Ausdruck

$$E = \frac{H}{F} = \frac{(K-Tg)_{195^\circ C}}{\int_{195^\circ C}^{360^\circ C} (K-Tg)\,dT}$$ verwendet,

der die Forderungen 1 - 4 (Ziff. 5.11, Seite 28) befriedigend erfüllt.

Hierbei ergibt sich nun zwangsläufig die berechtigte Frage, warum man sich nicht auf die Verwendung einer der beiden Größen als Eigenschaftswerte, etwa H oder 1/F, beschränkt. Im wesentlichen sind es zwei Vorteile, welche die oben vorgenommene Quotientenbildung aus H und F mit sich bringt:

1. Die Wirkwiderstandskurven zweier Proben gleichen Sintergrades aber unter-

schiedlicher Masse (bzw. wirksamer Oberfläche bei Hochfrequenz) haben beide den für das betreffende Sinterstadium charakteristischen Verlauf. Eine Kurve geht aus der anderen jeweils dadurch hervor, daß alle Ordinatenwerte mit einem konstanten Faktor C multipliziert werden. Das bedeutet aber, daß die Eigenschaftswerte beider Proben gleich sind:

$$\frac{(K\text{-}Tg)_{195^\circ C}}{\int_{195^\circ C}^{360^\circ C}(K\text{-}Tg)dT} = \frac{(C\cdot K\text{-}C\cdot Tg)_{195^\circ C}}{\int_{195^\circ C}^{360^\circ C}(C\cdot K\text{-}C\cdot Tg)dT} = \frac{C\cdot(K\text{-}Tg)_{195^\circ C}}{C\cdot\int_{195^\circ C}^{360^\circ C}(K\text{-}Tg)dT}$$

Die gleiche Wirkung wie eine Vergrößerung der Probenmasse (Oberfläche!) hat eine Erhöhung der in den Zwischenkreis eingespeisten Senderenergie. Der Eigenschaftswert E bleibt dabei ebenfalls unverändert. Man ist demnach bei Vergleichsmessungen innerhalb gewisser Grenzen weitgehend von der Probenmasse und der Senderenergie unabhängig.

2. Der Eigenschaftswert E ist verhältnismäßig unempfindlich gegen Lageänderungen der Kurve Tg (Tangente). Beispielsweise ergibt eine Drehung von Tg um 5 Winkelgrade (Drehpunkt auf K bei 380° C) nur einen mittleren Fehler von 2 % für E bei mittleren Sintergraden.

Die vorgenannte Definition eines Eigenschaftswertes wurde bereits in zwei Münchner Diplomarbeiten (I. Physikalisches Institut der Universität München, G. Riedl, R. Klockenkämper) verwendet, siehe hierzu die entsprechenden Veröffentlichungen[8, 9].

Sämtliche Wirkwiderstandskurven wurden auf doppeltlineares Millimeterpapier (Format DIN A 4) gezeichnet, wobei 1 mm auf der Abszisse 2° C Temperaturdifferenz und auf der Ordinate 0,5 Skt Wirkwiderstandsdifferenz bedeutet.
Die Fläche F wurde mit einem Polarplanimeter jeweils dreimal ausgemessen, wobei für den mittleren Fehler des Meßresultates ein Wert von 1,5 ‰ ermittelt wurde. H und F werden zur Vereinfachung in den Einheiten mm bzw. mm^2 angegeben und der errechnete Quotient H/F mit 10^4 multipliziert. Die Dimension von H/F ist $^\circ C^{-1}$. Für eine 10 min bei 500° C gesinterte Probe (Stoffbrückenbildung, noch keine nennenswerte Legierungsbildung!) erhält man hiernach einen H/F-Wert von

85 mm^{-1} $\hat{=}$ 42,5° C^{-1} mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 1,2 mm^{-1} bzw. 0,6° C^{-1}. Der Wert 85 diente als Nullpunkt, der von den derart errechneten H/F-Werten der gesinterten Proben abzuziehen war.

5.12 Bestimmung der pauschalen Aktivierungsenergie des Homogenisierungsprozesses aus den Sinterisothermen $(E)_T = \text{const} \cdot E_1(t)$

Die Auswertung der insgesamt 8 x 28 = 224 Wirkwiderstandskurven (entsprechend den Pulverproben I - VIII) nach dem Verfahren Ziff. 5.11 ergab die Sinterisothermen Bild 5 - 12 (Bild 6 - 12 im Anhang). Die logarithmische Auftragung von E und der Sinterzeit t ergibt für alle Pulverproben jeweils eine Schar paralleler Geraden (Isothermen). Die römische Ziffer in der rechten oberen Ecke der Diagramme nimmt bezug auf die Pulvermischung.

Aus der Neigung der Geradenscharen lassen sich die Exponenten a der Beziehung

$$E(T,t)_T \sim E_1(t) = t^a \qquad (19\,a)$$

ermitteln (siehe Ziff. 5.11, Seite 28, Gl. 19). Die Exponenten a ergeben sich für die Pulvermischungen

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	zu
0,42	0,46	0,48	0,49	0,48	0,49	0,49	0,48 ,	wobei

der mittlere Fehler jeweils mit $\pm$ 0,005 angesetzt werden muß.

Zur Bestimmung der pauschalen Aktivierungsenergie des Homogenisierungsvorganges bedient man sich der von Arrhenius[3] zuerst empirisch gefundenen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit k von der absoluten Temperatur T:

$$\ln k = -\frac{A}{T} + \ln k_o \qquad (20)$$

Aufgrund einfacher thermodynamischer Überlegungen ergibt sich für die Konstante A der Wert Q/R; nach Delogarithmierung nimmt Gl. 20 folgende Form an:

$$k = k_o \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \qquad (21) \ ,$$

wobei Q die formale Aktivierungsenergie der betreffenden Reaktion in cal · Mol^{-1},

R die universelle Gaskonstante in cal · Mol^{-1}

und k_o die maximale Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ist.

Um Gl. 21, die für rein chemische Reaktionen gelten sollte, sinngemäß auf Sinter-

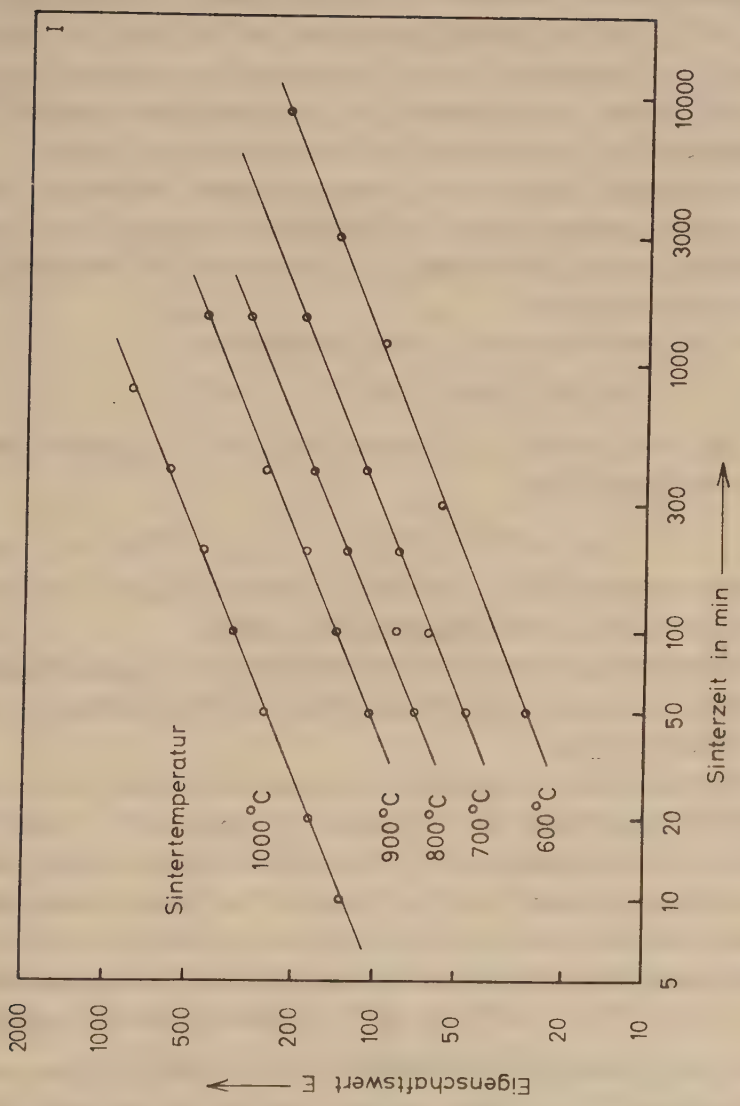


Bild 5. Sinterisothermen (Eigenschaftswert E) für die Probe I (mittlere Korngröße von Cu: 48 μm) in doppelt-logarithmischer Auftragung

reaktionen anwenden zu können, muß anstelle der Reaktionsgeschwindigkeit k eine äquivalente Größe der Sinterkinetik herangezogen werden. In der einschlägigen Literatur setzt man für die Reaktionsgeschwindigkeit den reziproken Wert derjenigen Sinterzeit t, die erforderlich ist, um der Sinterprobe einen bestimmten Eigenschaftswert E zu verleihen. Diese Definition von k liegt nahezu jedem Auswertungsverfahren von Sinterversuchen zur Bestimmung von Aktivierungsenergien zugrunde.
Es wird allerdings in keiner der zur Verfügung stehenden, einschlägigen Arbeiten eine Begründung angegeben, weshalb man gerade dieser Definition den Vorzug gibt; offensichtlich resultiert ihre Verwendung aus der Erfahrung der Brauchbarkeit der hierbei erhaltenen Ergebnisse.
Mit $k = 1/t$ erhält man aus Gl. 21 nach Logarithmierung:

$$- \ln t = \ln k_o - Q/R \cdot 1/T \qquad (22).$$

Setzt man $1/T = x$ und $\ln t = y$, so erkennt man in Gl. 22 die Gleichung einer Geraden mit der Steigung Q/R:

$$y = Q/R \cdot x - \ln k_o \qquad (22\,a).$$

Gemäß der Definition von $k = 1/t$ werden nur solche Wertepaare T,t die Gl. 22 a erfüllen, die zu dem gleichen Eigenschaftswert gehören.
In die Sinterisothermen (Bild 5 - 12) wurden jeweils 6 bis 8 abszissenparallele Schnittlinien (E = const) gelegt, die zur Wahrung der Übersichtlichkeit in Bild 5 - 12 nicht eingezeichnet sind.
Die Schnittpunkte dieser Linien mit den Sinterisothermen ergeben eine der Zahl der Schnittlinien entsprechende Zahl von Gruppen von Wertepaaren T,t. Diese Wertepaare sollten nach den Gleichungen 22 bzw. 22 a in einem $\ln t/(1/T)$-Diagramm eine parallele Geradenschar erzeugen, sofern die Steigung Q/R und damit Q konstant ist.
Indessen erhält man in fast allen Fällen eine Schar parabelförmiger Kurven. Nur für das Isothermenfeld der Probe I und VIII ergeben sich für die Temperaturbereiche 600° C bis 900° C bzw. 700° C bis 1000° C (Sintertemperaturen) Geradenscharen.

Bild 13 und 14 zeigen diese Geradenscharen; neben der logarithmischen Auftragung der Sinterzeit und der reziproken absoluten Temperatur ist noch die Sintertemperatur in $^{\circ}$ C angegeben.
Aus der Steigung der Geradenscharen errechnet man für Q aus Gl. 22 a die Werte

$$22,8 \pm 0,3 \text{ kcal} \qquad \text{und} \qquad 45,1 \pm 0,5 \text{ kcal}.$$

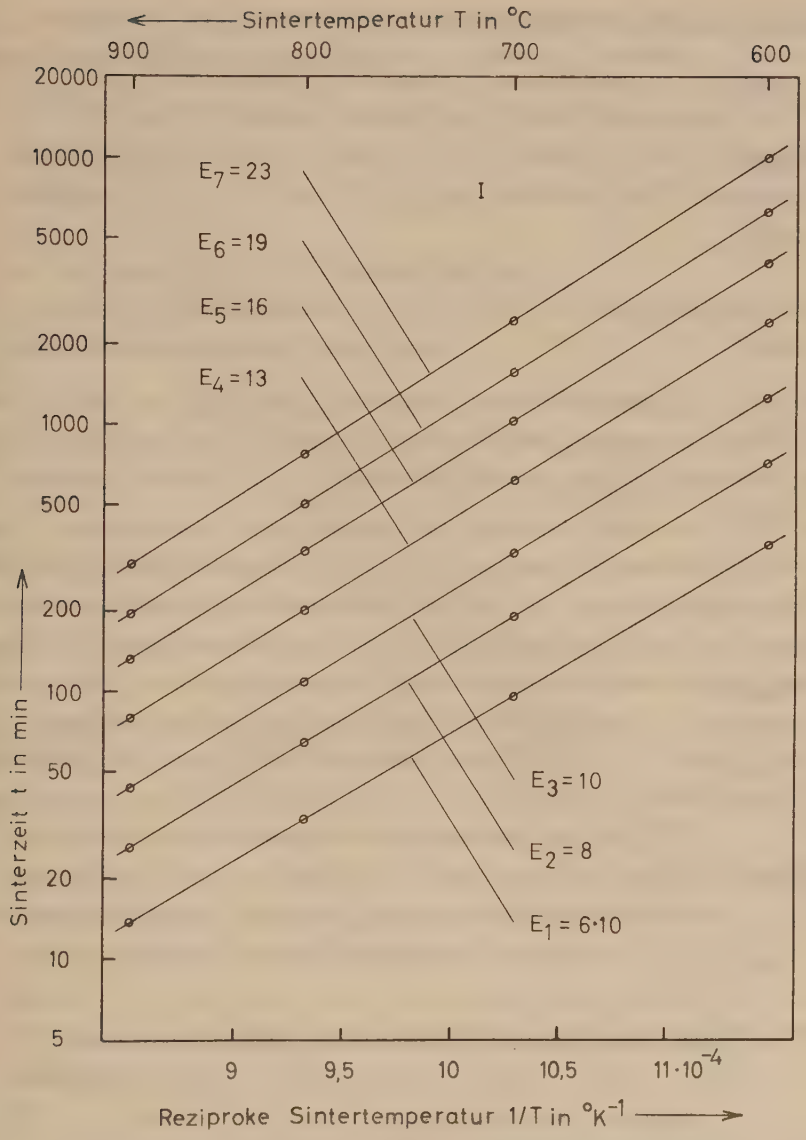


Bild 13. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie Q für die Probe I (mittlere Korngröße von Cu: 48 μm)

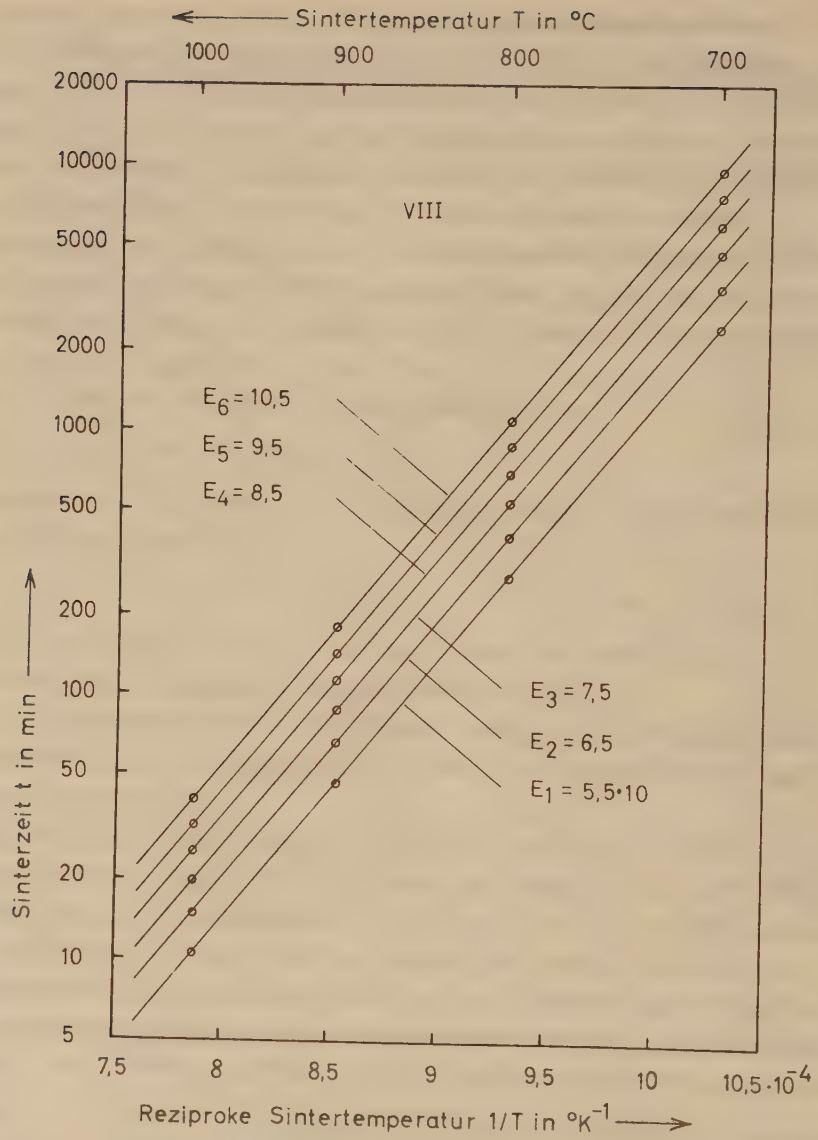


Bild 14. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie Q für die Probe VIII (mittlere Korngröße von Cu: 455 μm)

Die Abweichung der Kurvenscharen nach Gl. 22 a von der Geradenform ist insbesondere aus dreierlei Gründen denkbar:

1. Die Arrheniussche Gleichung, deren strenge Gültigkeit entsprechend ihrer theoretischen Ableitung (Boltzmann, Maxwell) nur für gasförmige oder gelöste Reaktionspartner zu erwarten wäre, ist auf Sinterreaktionen nicht ausnahmslos anwendbar;
2. die Aktivierungsenergie Q ist temperaturabhängig;
3. der verwendete Eigenschaftswert E vermittelt nur ein unvollständiges Abbild des tatsächlichen Sinterzustandes einer Probe.

Punkt 1 dürfte mit großer Wahrscheinlichkeit auszuschließen sein, da die Anwendbarkeit der Arrheniusschen Gleichung auf Sinterreaktionen (thermisch aktivierte Prozesse im atomaren Bereich) in der einschlägigen Literatur nicht als umstritten gilt.

Punkt 3 kann vorweg als nicht zutreffend außer Betracht bleiben, da in Ziff. 5.18 ein einfaches Verfahren angedeutet wird, mit dem sich die Brauchbarkeit bzw. Nichtverwertbarkeit eines Eigenschaftswertes feststellen läßt. Daraus ergibt sich die Folgerung, die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie (Punkt 2) zuzulassen. Diese Annahme erfordert hinsichtlich des Nachweises ihrer Berechtigung keineswegs die Zuhilfenahme komplizierter oder umfangreicher theoretischer Überlegungen. Vielmehr würde die Deutung eines Versuchsergebnisses, bei dem für einen Bereich der Sintertemperaturen von 600° C bis 1000° C eine konstante Aktivierungsenergie erhalten worden wäre, nicht unerhebliche Schwierigkeiten bereiten.
Die Konstanz der Aktivierungsenergie für eine jede der untersuchten Pulvermischungen würde voraussetzen, daß in dem vorgenannten Temperaturbereich

1. nur ein und derselbe Transportmechanismus vorherrscht
   oder
2. verschiedene vorkommende Transportmechanismen jeweils die gleiche Aktivierungsenergie haben
   oder
3. der Mittelwert der Aktivierungsenergien der vorkommenden Transportmechanismen entsprechend ihrem anteilmäßigen Gewicht durchwegs konstant bleibt.

Eine derart notwendige Deutung mutet jedoch geradezu irreal an.

Zur Bestimmung der temperaturabhängigen Aktivierungsenergie wurden in den Int/

(1/T)-Diagrammen nicht die Steigungen der Tangenten in den den Temperaturen 600° C, 700° C, 800° C, 900° C und 1000° C entsprechenden Kurvenpunkten (relativ hoher Ergebnisfehler!) herangezogen, sondern die Steigungen der Sekanten zwischen zwei benachbarten Kurvenpunkten (600° C - 700° C, 700° C - 800° C, usw.) verwendet. Die hierbei erhaltenen Werte der Aktivierungsenergien sind in Tafel 3 für die verwendeten Proben I - VIII zusammengestellt. Die Aktivierungsenergien beziehen sich entsprechend dem gewählten Sekantenverfahren auf die 4 interpolierten (fiktiven!) Sintertemperaturen 650° C, 750° C, 850° C und 950° C.
Die mittleren Fehler der Werte der Aktivierungsenergien liegen zwischen 0,8 % und 1,0 %.
Bild 15 zeigt die graphische Darstellung der Tafel 3. Bild 16 gibt für die o.g. 4 interpolierten Sintertemperaturen den Verlauf ermittelten Aktivierungsenergien in Abhängigkeit vom mittleren Teilchendurchmesser der Cu-Komponente der Proben I - VIII wieder.
Eine eingehende Diskussion der erhaltenen temperaturabhängigen Aktivierungsenergien soll in Ziff. 5.15 und 5.16 erfolgen, da die Ergebnisse dieses Abschnitts sich weitgehend mit den vorliegenden Resultaten decken und deshalb zweckmäßigerweise im Zusammenhang analysiert werden sollen.

5.13 Gewinnung von Konzentrationsspektren der Ni-reichen Legierungen durch Zerlegung der HF-Wirkwiderstandskurven

Als Ni-reiche Legierungen sind hier Legierungsanteile bis etwa 15 Gew.% Cu gemeint. Das Zerlegungsverfahren soll nach Möglichkeit so einfach durchführbar sein, daß eine entsprechende Umrechnung der Ordinatenwerte der Wirkwiderstandskurven unmittelbar die Mengenanteile der vorkommenden Legierungen ergibt.

Die Durchführbarkeit des vorgesehenen Zerlegungsverfahrens ist von der Klärung folgender Teilfragen abhängig:

1. Auflösungsvermögen der Meßmethode hinsichtlich des Erfassens kleinster, in der Probe statistisch verteilter Mengen beliebiger Legierungsanteile?

Hierzu wurden verschiedene Versuche mit relativ feinen Metallpulvern durchgeführt. U. a. wurden aus Ni/Cu-Pulvermischungen mit 20 und 25 Gew.% Cu durch 6-stündige Sinterung bei 1360° C die entsprechenden Legierungen hergestellt. Diese Legierungen wurden mechanisch zerkleinert (Pulverform) und ihre Feinstanteile im Ge-

Tafel 3: Aktivierungsenergien in kcal für 4 interpolierte Sintertemperaturen und Mittelwerte $\bar{Q}$

Sinter-temperatur	Probe Nr. I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
650° C	22,8	17,9	15,6	14,8	14,1	13,4	-	-
750° C	22,8	19,2	17,1	16,3	18,2	28,7	37,1	45,1
850° C	22,8	35,5	39,4	41,4	43,6	44,4	44,8	45,1
950° C	61,1	57,4	54,1	52,1	49	47	45,4	45,1
$\bar{Q}$	32,4	32,5	31,6	31,2	31,4	33,4	-	-

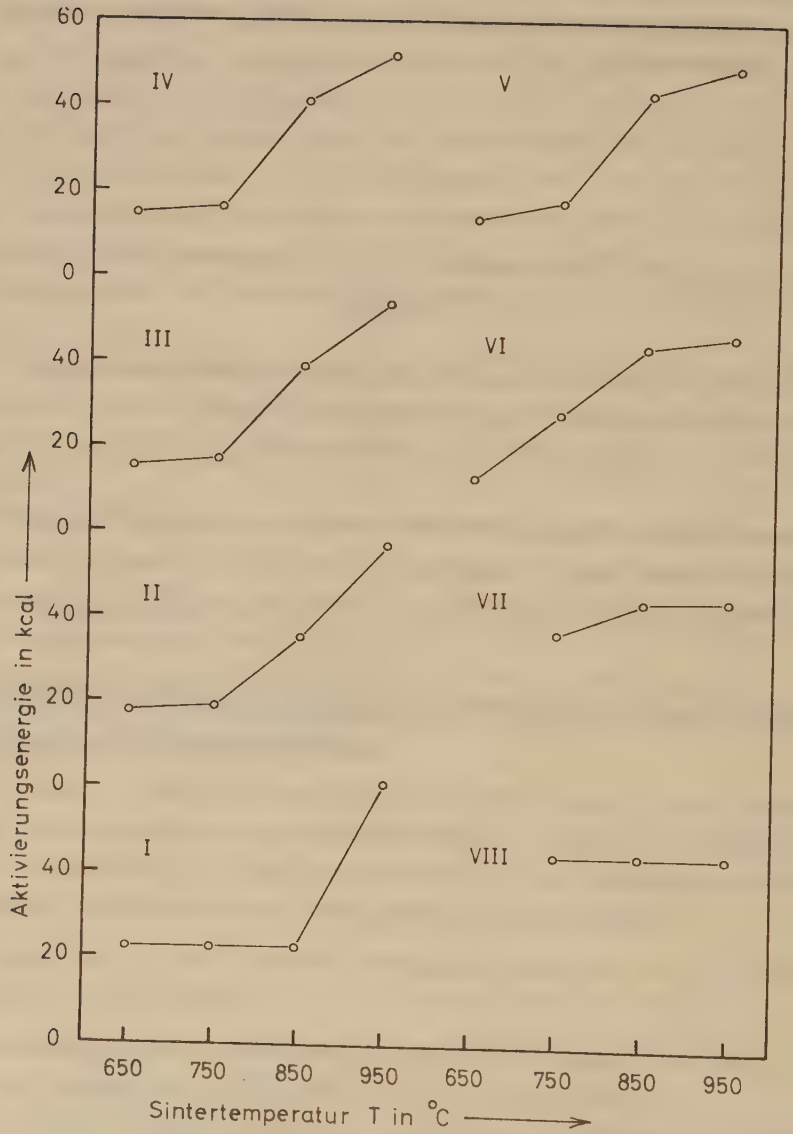


Bild 15. Graphische Darstellung der Tafel 3

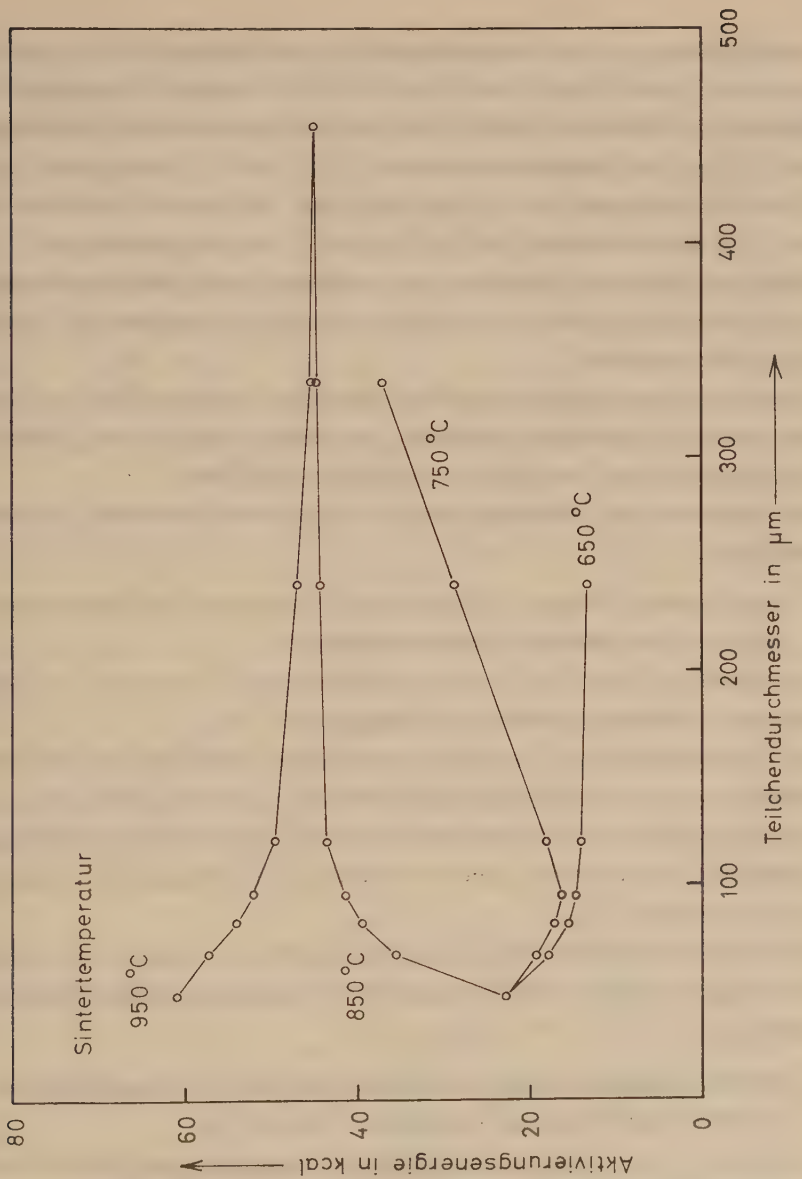


Bild 16. Einfluß der Korngröße der Cu-Komponente (Probe I - VIII, mittlere Korngröße von Cu: 48 - 455 μm) auf die Aktivierungsenergie

wichtsverhältnis 1:1:1 mit Karbonylnickelpulver (mittlere Korngröße 0,5 μm) innig vermischt, gepreßt (6 t/cm^2) und 3 min bei 1000^o C gesintert (sogenanntes Zusammenbacken des Pulvers!). Sodann wurde die Wirkwiderstandskurve aufgenommen, die Bild 17 zeigt. Die Wirkwiderstandsmaxima P_1, P_2 und P_3, entsprechend dem reinen Ni und den Legierungen Ni/Cu (20) und Ni/Cu (25), sind deutlich voneinander abgesetzt. Die Hopkinsonmaxima sind als Folge der - wenn auch kurzzeitigen - Sinterung schon etwas verbreitert (Diffusion!). Die gestrichelt gezeichneten Fortsetzungen der Wirkwiderstandskurve sollen vorab auf die vermutete Zerlegbarkeit der Gesamtkurve in Teilkurven andeuten.

Versuche mit ungesinterten lockeren oder gepreßten Pulvern gleicher Zusammensetzung führten zu gleichartigen Resultaten, nur waren die Maxima bei gleichem Probenvolumen niedriger aber dafür etwas schärfer ausgebildet.

Ein ausreichend gutes Auflösungsvermögen der gewählten Meßmethode ist somit gewährleistet.

2. Zusammenhang zwischen Probenmenge bzw. Mengenanteil einer bestimmten Legierung und der Höhe des Hopkinsonmaximums?

Entscheidend ist hierbei der in einer Oberflächenschicht von etwa 20 μm Dicke (Eindringtiefe!) enthaltene prozentuale Legierungsanteil.

Mit Elektrolytkupferpulver, Al-Pulver und Fe-Pulver wurden jeweils unterschiedliche Mengen von Ni bzw. Ni/Cu-Legierungen (siehe Nr. 1 und 4) in Pulverform vermischt. Nach dem Pressen der Pulvermischungen (6t/cm^2) wurden hiervon gleichvolumige quaderförmige Probenstücke (gleiche Oberfläche!) zur Aufnahme der Wirkwiderstandskurven hergestellt.

Es ergibt sich in allen Fällen mit guter Genauigkeit, daß zwischen dem Mengenanteil einer Legierung und der Höhe des zugehörigen Hopkinsonmaximums Proportionalität gegeben ist.

3. Höhe der Hopkinsonmaxima eines Legierungsanteils in Abhängigkeit von der Permeabilität seiner Umgebung (innerhalb der Probe)?

Mit Cu-, Al-, Fe- und Co-Pulvern (Einbettungsmaterial) wurden jeweils Ni-Pulver und Pulver von Ni/Cu (3)-, Ni/Cu (9)- und Ni/Cu (20)-Legierungen mit Gewichtsanteilen von 10 % und 30 % vermischt. Aus den Pulvermischungen wurden nach dem Pressen (6 t/cm^2) quaderförmige Probenstücke (gleiche Oberfläche!) hergestellt und deren Wirkwiderstandskurven gemessen. Die Höhen der Hopkinsonmaxima der in Cu-Pulver

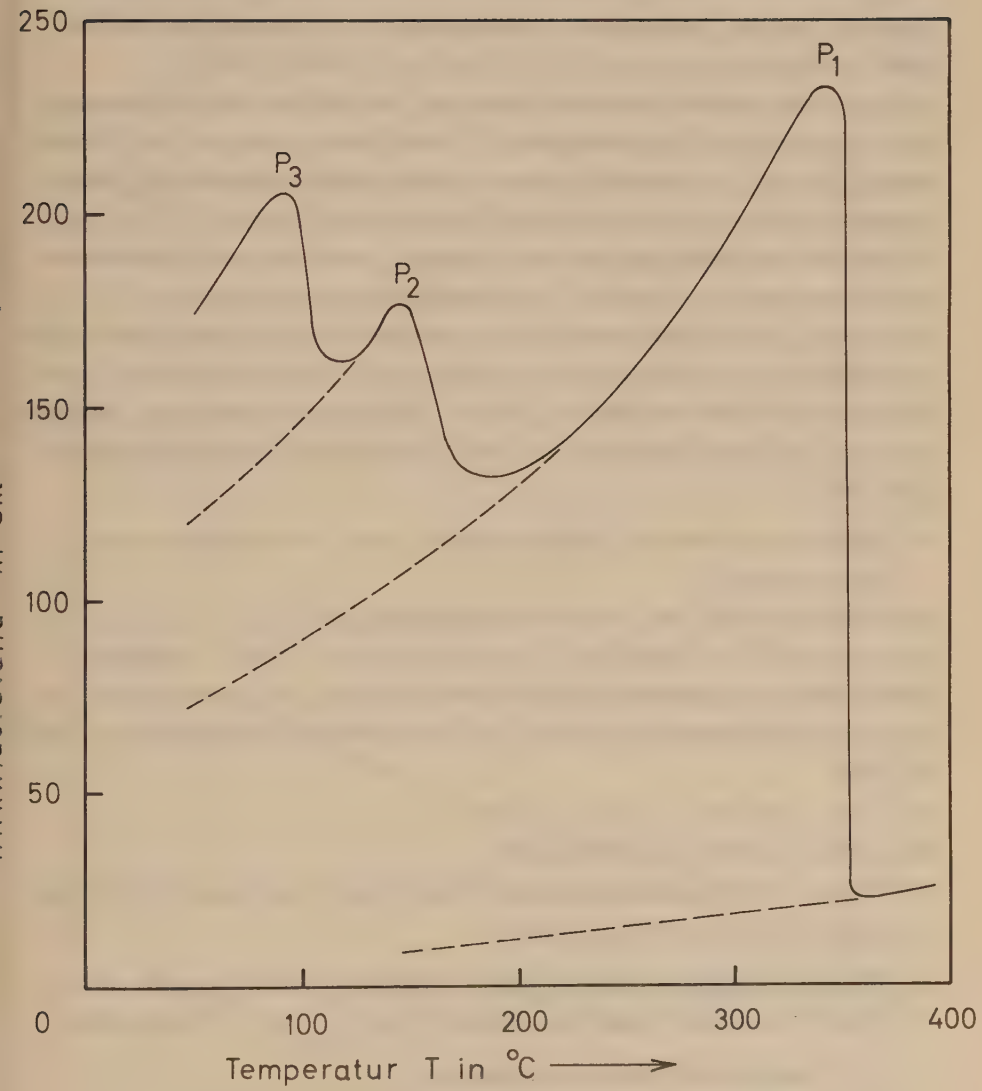


Bild 17. Wirkwiderstand einer 3 min bei 1000° C gesinterten Probe, bestehend aus gleichen Anteilen von reinem Ni und zwei Ni/Cu-Legierungen mit 20 bzw. 25 Gew.% Cu

eingebetteten o. g. Legierungen waren etwa um den Faktor 8 niedriger als diejenigen der in Fe- oder Co-Pulver eingebetteten gleichen Legierungen. Das Verhältnis 1 : 8 entspricht etwa dem Verhältnis der Permeabilitäten ($\sim$ Wirkwiderstand am Fußpunkt der Maxima) von Cu und Fe (1 : 7) und von Cu und Co (1 : 9).
Daraus und aus ähnlichen Versuchen ergibt sich, daß die Höhe des Hopkinsonmaximums eines konstanten Legierungsanteils in einem Einbettungsmaterial von geringer Permeabilität (Cu, Al) wesentlich geringer ausfällt als bei Einbettung des gleichen Mengenanteils dieser Legierung in relativ hochpermeables Material (Co, Fe, Ni).
Die Höhe des Hopkinsonmaximums einer Legierung ändert sich bei hochpermeablem Einbettungsmaterial trotz gewisser Permeabilitätsunterschiede kaum mehr.
Das bedeutet, daß sich die einzelnen zu betrachtenden Legierungsanteile einer Ni/Cu-(15)-Sinterprobe auf Grund des hohen Ni-Anteils jeweils in hochpermeablem Einbettungsmaterial befinden und damit die Höhe des Hopkinsonmaximums eines Legierungsanteils als weitgehend unbeeinflußt von seiner Umgebung (übrige Legierungsanteile) gelten kann.

4. Abhängigkeit der Höhe der Hopkinsonmaxima von der Cu-Konzentration einer Ni/Cu-Legierung?

Aus reinem Ni-Pulver und 8 Ni/Cu-Pulvermischungen mit 1 1/2, 3, 6, 9, 12, 15, 20 und 25 Gew.% Cu wurden durch 6-stündige Sinterung bei 1360° C sogenannte Eichlegierungen von gleicher Form und Größe hergestellt. Aus den Wirkwiderstandskurven dieser Eichlegierungen ergaben sich für die Höhe der Hopkinsonmaxima [Skt] die Werte

225 151 107 82 75 68 65 57 48,

die in Bild 18 graphisch dargestellt sind.
Die Höhen der Hopkinsonmaxima gleicher Mengen dieser Legierungen verhalten also zueinander wie die vorgenannten Zahlen.

5. Läßt sich der Wirkwiderstand W_T (Kurve K abzüglich Kurve Tg, siehe Bild 4) bei der Temperatur T durch eine Funktion $W_T = W_{T_H} \cdot f(T_H - T)$ darstellen?

T_H = Temperatur des Hopkinsonmaximums,
W_{T_H} = Höhe des Hopkinsonmaximums

Der Wirkwiderstand W_T des reinen Ni und der 8 Legierungen der Nr. 4 erniedrigt sich, ausgehend vom Hopkinsonmaximum W_{T_H}, bei abnehmender Temperatur nach

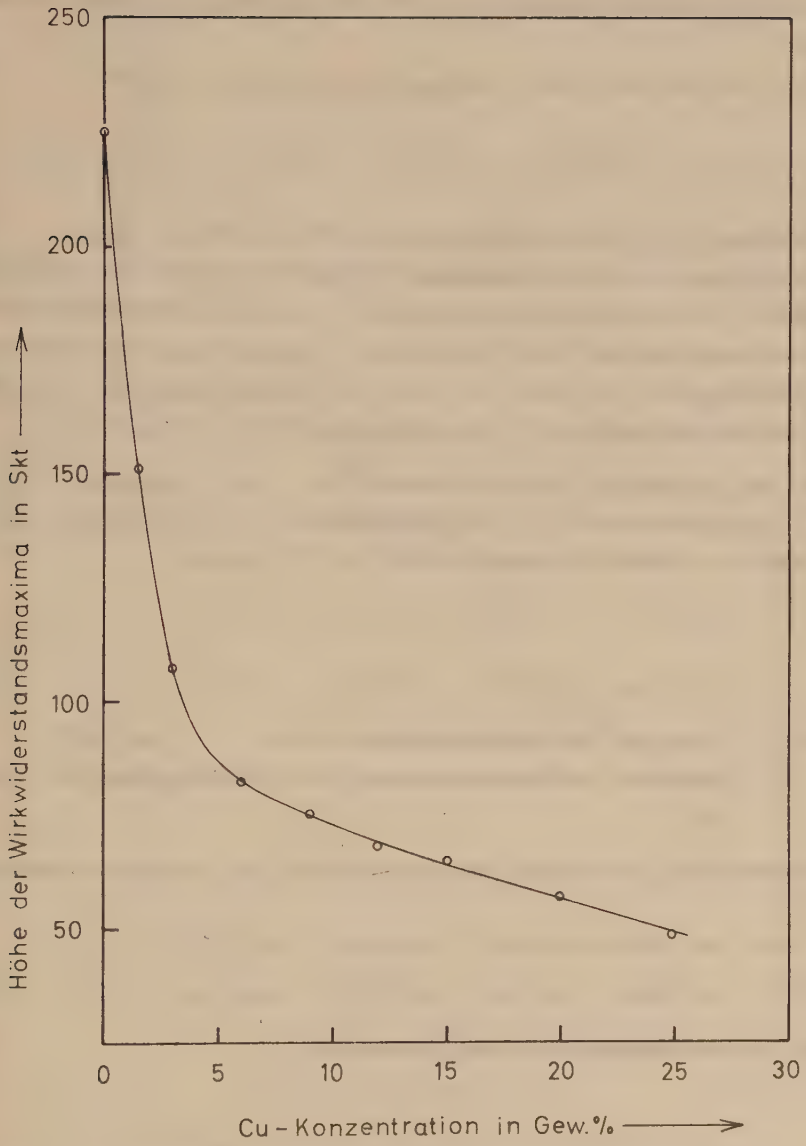


Bild 18. Höhe der Hopkinsonmaxima für reines Ni und für acht verschiedene Ni/Cu-Legierungen

der in Bild 19 graphisch dargestellten und für alle Legierungen gleichen Gesetzmässigkeit:

$W_T/W_{T_H} = f(T_H - T)$ mit $W_T/W_{T_H} = f(T_H - T) = 1$ für $T_H - T = 0$ und

$f(T_{H_k} - T_q) = f(T_{H_l} - T_p)$ für $T_{H_k} - T_q = T_{H_l} - T_p$ (mit k, l, q, p = 1, 2, 3, ...).

Die Zerlegung der Wirkwiderstandskurven soll an Bild 20 erläutert werden:
Die Kurve K zeigt den temperaturabhängigen Wirkwiderstandsverlauf der Anordnung "Meßspule + willkürlich ausgewählte Sinterprobe". Die Kurve S gibt den Wirkwiderstand der leeren Meßspule wider. Die Kurve R ist identisch mit der Kurve Tg und damit näherungsweise ein Maß für die Summe des Wirkwiderstandes der leeren Meßspule und der paramagnetischen Probenbereiche (siehe Ziff. 5.11 und Bild 4).

Es soll eine Zerlegung der Wirkwiderstandskurve K - R in 8 Zerlegungskurven Z_1 bis Z_8 vorgenommen werden. Der Abszissenabschnitt $T_o = 352^o$ C bis $T_8 = 184^o$ C wird hierzu in 8 gleiche Temperaturintervalle von 21^o C geteilt:

$T_o - T_1$ $T_1 - T_2$ $T_2 - T_3$ $T_3 - T_4$

$T_4 - T_5$ $T_5 - T_6$ $T_6 - T_7$ $T_7 - T_8$

wobei T_o = Temperatur des Hopkinsonmaximums von Ni und
T_8 = Temperatur des Hopkinsonmaximums einer Ni/Cu-Legierung mit 16 Gew.% Cu.

Entsprechend Bild 2 sind diesen Temperaturintervallen die (Cu-)Konzentrationsintervalle

0 - 2 % 2 - 4 % 4 - 6 % 6 - 8 %

8 - 10 % 10 - 12 % 12 - 14 % 14 - 16 %

mit den durchschnittlichen Cu-Konzentrationswerten

C_n (n = 1, 2, ..., 8)

$C_1 = 1$ % $C_2 = 3$ % $C_3 = 5$ % $C_4 = 7$ %

$C_5 = 9$ % $C_6 = 11$ % $C_7 = 13$ % $C_8 = 15$ %

zugeordnet.

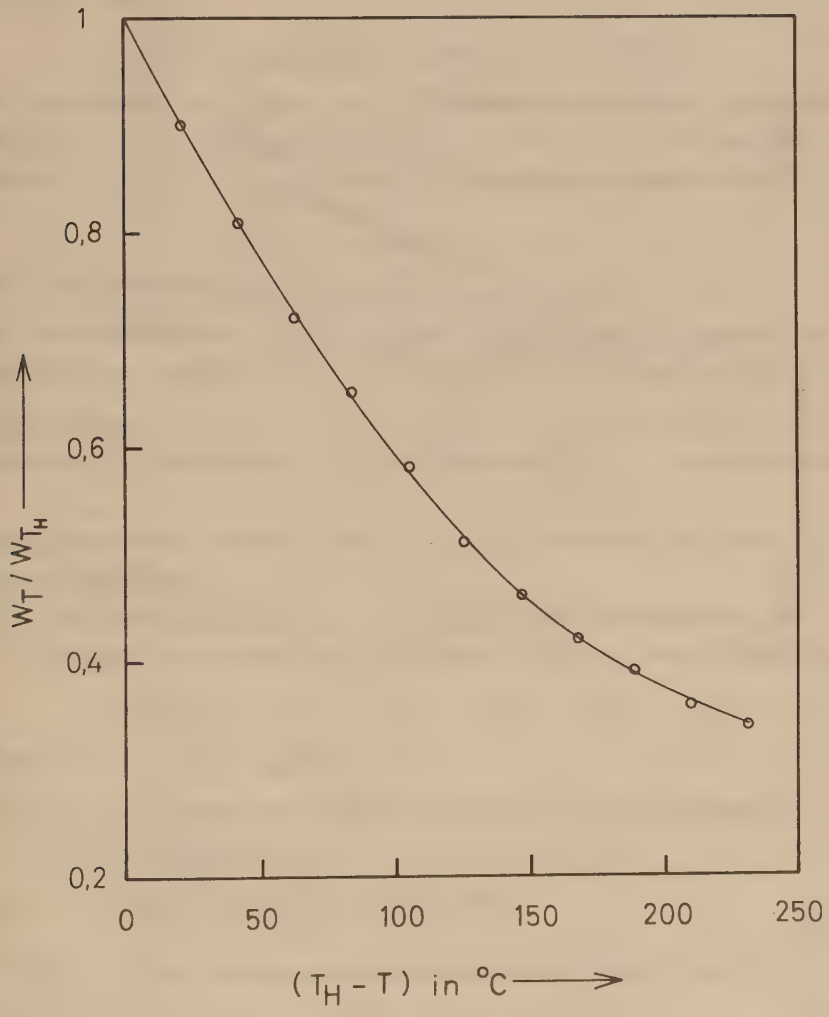


Bild 19. Graphische Darstellung des Abfalls der Wirkwiderstandshöhen mit zunehmender Entfernung von den zugehörigen Hopkinsontemperaturen

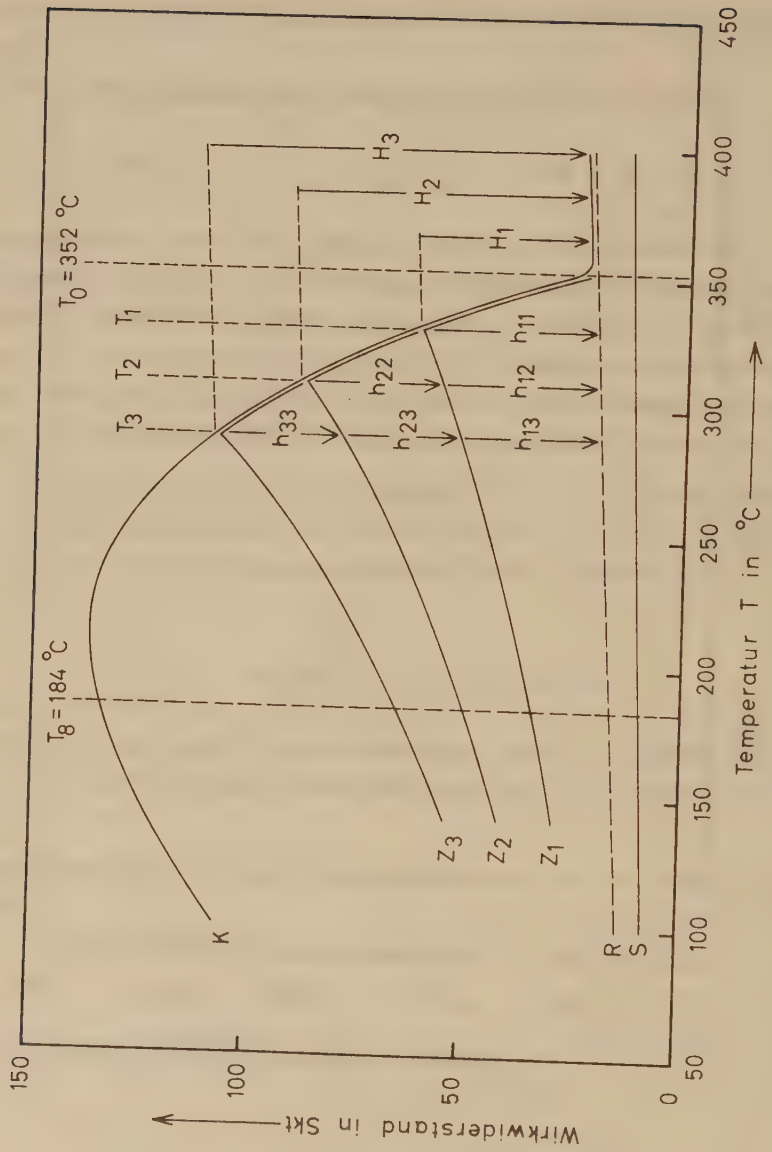


Bild 20. Zerlegung einer Wirkwiderstandskurve in Teilkurven

Die Ordinatenwerte der Wirkwiderstandskurve K - R bei den Temperaturen T_1, T_2, ..., T_8 seien mit $H(T_1)$, $H(T_2)$, ..., $H(T_8)$ bezeichnet, wobei folgende Vereinfachung gelten soll:

$$H(T_p) = H_p \qquad \text{mit } p = 1, 2, \ldots, 8 \qquad \text{(siehe Bild 20).}$$

Die Zerlegungskurven Z_n (n = 1, 2, ..., 8) haben ihre maximalen Ordinatenwerte (bezogen auf die darunterliegende Kurve Z_{n-1} bzw. R als Null-Linie) bei den Temperaturen T_n (n = 1, 2, ..., 8); hierfür sei folgende Bezeichnung gewählt:

$$h_1(T_1),\ h_2(T_2),\ \ldots,\ h_8(T_8)$$

mit der Vereinfachung $h_n(T_n) = h_{nn}$ (n = 1, 2, ..., 8).

Der maximale Ordinatenwert h_{nn} ist ein Maß für den relativen Mengenanteil der Legierung mit der durchschnittlichen Cu-Konzentration C_n im Legierungsspektrum.

Die relative Menge m_n (n = 1, 2, ..., 8), mit der die Legierung mit der durchschnittlichen Cu-Konzentration C_n an der Gesamtmenge $\sum_{n=1}^{8} m_n = M$ der Ni-reichen Legierungsanteile vertreten ist, ergibt sich durch Multiplikation des Wertes h_{nn} mit dem Korrekturfaktor k_n.

Die zu den Konzentrationen C_1, C_2, ..., C_8 gehörigen Korrekturwerte k_n (n = 1, 2, ..., 8) ergeben sich aus Bild 18 als die entsprechenden reziproken Ordinatenwerte

1 1,58 1,97 2,14 2,28 2,42 2,54 2,67.

Daraus folgt: $m_n = h_{nn} \cdot k_n$ (n = 1, 2, ..., 8).

$h_n(T_p) = h_{np}$ (Vereinfachung!) sei der Ordinatenwert der Zerlegungskurve Z_n (n = 1, 2, ..., 8) bei der Temperatur T_p (p = 1, 2, ..., 8).

Mit den vorgenannten Vereinfachungen ergibt sich:

$H_1 = h_{11}$

$H_2 = h_{12} + h_{22}$

$H_3 = h_{13} + h_{23} + h_{33}$

$H_4 = h_{14} + h_{24} + h_{34} + h_{44}$

$H_5 = h_{15} + h_{25} + h_{35} + h_{45} + h_{55}$

$$H_6 = h_{16} + h_{26} + h_{36} + h_{46} + h_{56} + h_{66}$$
$$H_7 = h_{17} + h_{27} + h_{37} + h_{47} + h_{57} + h_{67} + h_{77} \qquad (23)$$
$$H_8 = h_{18} + h_{28} + h_{38} + h_{48} + h_{58} + h_{68} + h_{78} + h_{88}$$

oder zusammengefaßt:

$$H_n = \sum_{s=1}^{n} h_{sn} \quad (n = 1, 2, \ldots, 8)$$

Die maximalen Ordinatenwerte h_{nn} der Zerlegungskurven Z_n erniedrigen sich bei Entfernung um $1 \times 21^{\circ}$ C, $2 \times 21^{\circ}$ C, ..., $8 \times 21^{\circ}$ C von der Temperatur des Hopkinsonmaximums um die Faktoren (entnommen aus Bild 19):

0,9 0,81 0,72 0,65 0,58 0,51 0,46 ,

die mit f_1, f_2, ..., f_7 bezeichnet werden sollen.

Mit der weiteren Vereinfachung $h_{nn} = h_n$ ergibt sich damit aus dem Gleichungssystem 23:

$$h_1 = H_1$$
$$h_2 = H_2 - h_1 \cdot f_1$$
$$h_3 = H_3 - h_1 \cdot f_2 - h_2 \cdot f_1$$
$$h_4 = H_4 - h_1 \cdot f_3 - h_2 \cdot f_2 - h_3 \cdot f_1 \qquad (24)$$
$$h_5 = H_5 - h_1 \cdot f_4 - h_2 \cdot f_3 - h_3 \cdot f_2 - h_4 \cdot f_1$$
" " "
" " "
" " "
" " "

Bei näherer Betrachtung der Zahlenwerte der Faktoren f_1, f_2, ..., f_7 erkennt man, daß diese in relativ enger Beziehung mit den rechnerischen Ergebnissen der Ausdrücke

$0,9^1$ $0,9^2$ $0,9^3$ ... $0,9^7$

stehen. Diese ergeben explizit die Zahlenwerte

0,9 0,81 0,729 0,656 0,59 0,53 0,478

Daraus folgt, daß die Darstellung der Faktoren f_1, f_2, ..., f_7 durch die endliche Potenzfolge

$$f,\ f^2,\ f^3,\ \ldots,\ f^7 \text{ mit } f = 0,9$$

die für den beabsichtigten Zweck erforderliche Genauigkeit gewährleistet.

Hiermit ergibt sich aus dem Gleichungssystem 24:

$$h_1 = H_1 \qquad (25\text{ a})$$

$$h_2 = H_2 - h_1 \cdot f \qquad (25\text{ b})$$

$$h_3 = H_3 - h_1 \cdot f^2 - h_2 \cdot f \qquad (25\text{ c})$$

$$h_4 = H_4 - h_1 \cdot f^3 - h_2 \cdot f^2 - h_3 \cdot f \qquad (25\text{ d})$$

$$h_5 = H_5 - h_1 \cdot f^4 - h_2 \cdot f^3 - h_3 \cdot f^2 - h_4 \cdot f \qquad (25\text{ e})$$

" " "

" " "

" " "

Durch Addition von (25 b) und - f • (25 a) ergibt sich:

$$\begin{array}{r} h_2 = H_2 - h_1 \cdot f \\ -h_1 \cdot f = -H_1 \cdot f \\ \hline h_2 = H_2 - f \cdot H_1 \end{array} \qquad (26\text{ b});$$

die Addition von (25 c) und - f • (25 b) ergibt:

$$\begin{array}{r} h_3 = H_3 - h_1 \cdot f^2 - h_2 \cdot f \\ -h_2 \cdot f = -H_2 \cdot f + h_1 \cdot f^2 \\ \hline h_3 = H_3 - f \cdot H_2 \end{array} \qquad (26\text{ c}).$$

Durch fortgesetzte Anwendung dieses Additionsverfahrens erhält man das Gleichungssystem 26:

$$h_1 = H_1 \qquad (26\text{ a})$$

$$h_2 = H_2 - f \cdot H_1 \qquad (26\text{ b})$$

$$h_3 = H_3 - f \cdot H_2 \qquad (26\text{ c})$$

$$h_4 = H_4 - f \cdot H_3 \qquad (26\text{ d})$$

$h_5 = H_5 - f \cdot H_4$ (26 e) $h_7 = H_7 - f \cdot H_6$ (26 g)

$h_6 = H_6 - f \cdot H_5$ (26 f) $h_8 = H_8 - f \cdot H_7$ (26 h),

oder allgemein: $h_n = H_n - f \cdot H_{n-1}$

mit $n = 1, 2, \ldots, 8$ und $H_o = 0$.

Hieraus ersieht man, daß die maximalen Ordinatenwerte h_n der Zerlegungskurven Z_n auf einfache Weise, nämlich durch Subtraktion der Werte H_n und $f \cdot H_{n-1}$, erhalten werden.

Für die Zerlegung der Wirkwiderstandskurven bietet sich nachstehendes Hilfsschema an:

H_1	H_2 $f \cdot H_1$	H_3 $f \cdot H_2$	H_4 $f \cdot H_3$	H_5 $f \cdot H_4$	H_6 $f \cdot H_5$	H_7 $f \cdot H_6$	H_8 $f \cdot H_7$
h_1	h_2	h_3	h_4	h_5	h_6	h_7	h_8
$k_1 \cdot h_1$	$k_2 \cdot h_2$	$k_3 \cdot h_3$	$k_4 \cdot h_4$	$k_5 \cdot h_5$	$k_6 \cdot h_6$	$k_7 \cdot h_7$	$k_8 \cdot h_8$

mit $f = 0,9$ und $k_1, k_2, \ldots, k_8$ (siehe Seite 49).

Als erste Zeile werden die der Wirkwiderstandskurve K - R (Bild 20) bei den Temperaturen $T_1, \ldots, T_8$ als Strecken im cm-Maßstab entnommenen Ordinatenwerte $H_1, \ldots, H_8$ aufgeschrieben.

In der zweiten Zeile werden unterhalb der Werte $H_2, \ldots, H_8$ der Reihe nach die mit dem Faktor $f = 0,9$ multiplizierten Werte $H_1, \ldots, H_7$ eingetragen.

Die dritte Zeile mit den gesuchten maximalen Ordinatenwerten $h_1, \ldots, h_8$ der Zerlegungskurven $Z_1, \ldots, Z_8$ erhält man durch Substraktion der entsprechenden Werte der Zeilen 1 und 2.

In der vierten Zeile werden dann durch Multiplikation der Werte $h_1, \ldots, h_8$ der Zeile 3 mit den Korrekturfaktoren $k_1, \ldots, k_8$ (Seite 49) die relativen Mengenanteile $m_1, \ldots, m_8$ (Seite 49) der Ni-reichen Legierungsanteile mit der durchschnittlichen Cu-Konzentration $C_1 = 1\ \%, \ldots, C_8 = 15\ \%$ (Seite 46) der jeweiligen Sinter-

probe erhalten.

Der Wert m_1 ist gleich H_1 wegen $H_o = 0$ und $k_1 = 1$.
Die Gewinnung der Werte $m_1, \ldots, m_8$ aus den Ordinatenwerten $H_1, \ldots, H_8$ erfordert demnach nur die Durchführung von insgesamt 14 einfachen Multiplikationen und 7 Subtraktionen, die durch Verwendung eines Rechenschiebers als Hilfsmittel kaum mehr als ca. 5 Minuten Zeitaufwand erforderlich machen.

Die Werte $m_1, \ldots, m_8$ sind die Mengenanteile der durch die Auswertmethode erfaßten Ni-reichen Legierungen der Sinterprobe.

Mit dieser Methode der Zerlegung der Wirkwiderstandskurven wurden für die Pulverproben I bis VIII insgesamt 216 Konzentrationsspektren entsprechend 216 Sinterzuständen ermittelt.

Bild 21 mit 27 zeigen die Konzentrationsspektren der Ni-reichen Legierungsanteile der Pulverproben I - VII für verschiedene Sinterzustände (siehe Tafel 2). Die römische Ziffer in der rechten oberen Ecke der Diagramme nimmt bezug auf die Pulvermischung; darunter ist in Klammern der mittlere Teilchendurchmesser der Cu-Komponente in μm angegeben. Die den einzelnen Konzentrationsspektren zuzuordnenden Sinterzustände sind durch Angabe der Sinterbehandlung (Sintertemperatur und Sinterzeit) gekennzeichnet.
Die Konzentrationsspektren bestehen aus maximal 8 äquidistanten Vertikallinien im allgemeinen verschiedener Länge. Die einzelnen Linien stellen von links nach rechts fortschreitend die Mengenanteile der Ni-reichen Legierungen mit durchschnittlich 1, 3, 5, ..., 15 Gew.% Cu (Seite 46) dar. Die Längen dieser Linien (Strecken) sind ein Maß für die Höhe der Mengenanteile $m_1, \ldots, m_8$.
Für $M = \sum_{n=1}^{8} m_n$ ergibt sich z. B. für das erste Konzentrationsspektrum von Bild 21 (linke obere Ecke) aus dem Auswertungsverfahren der Wert 18,2 mit der Dimension cm (da die Ordinatenwerte aus den Wirkwiderstandskurven in cm entnommen wurden).

Zur geeigneten graphischen Darstellung der Konzentrationsspektren wurden die Werte $m_1, \ldots, m_8$ mit dem Faktor 0,5 multipliziert. Für das vorgenannte erste Konzentrationsspektrum (Bild 21) ergibt sich als Summe der Längen der 8 Strecken in cm der Wert $18,2 \times 0,5 = 9,1$.

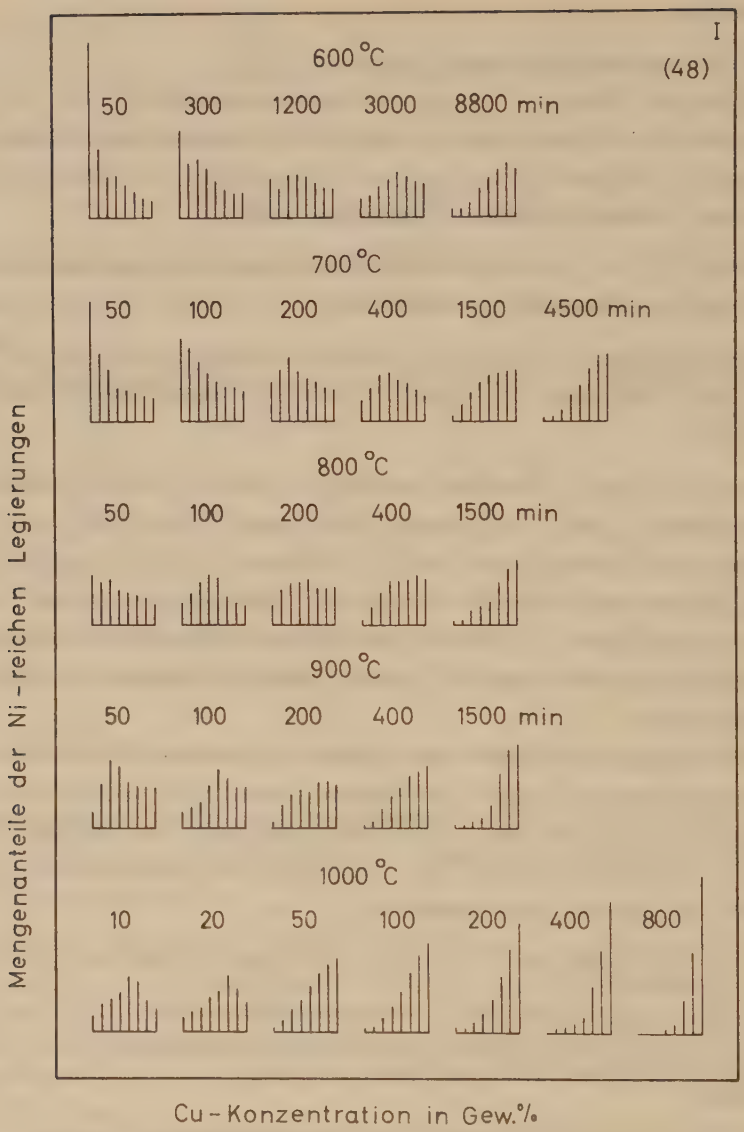


Bild 21. Konzentrationsspektren der Ni-reichen Legierungsanteile der Probe I (mittlere Korngröße von Cu: 48 μm) für verschiedene Sinterstadien

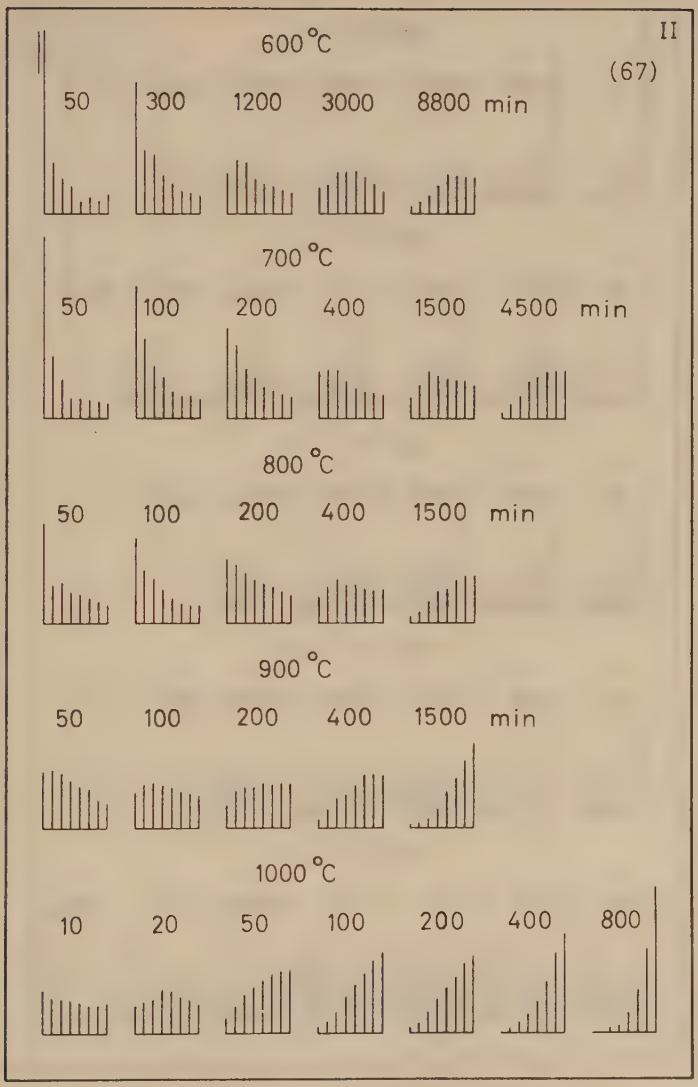


Bild 22. Konzentrationsspektren der Ni-reichen Legierungsanteile der Probe II (mittlere Korngröße von Cu: 67 μm) für verschiedene Sinterstadien

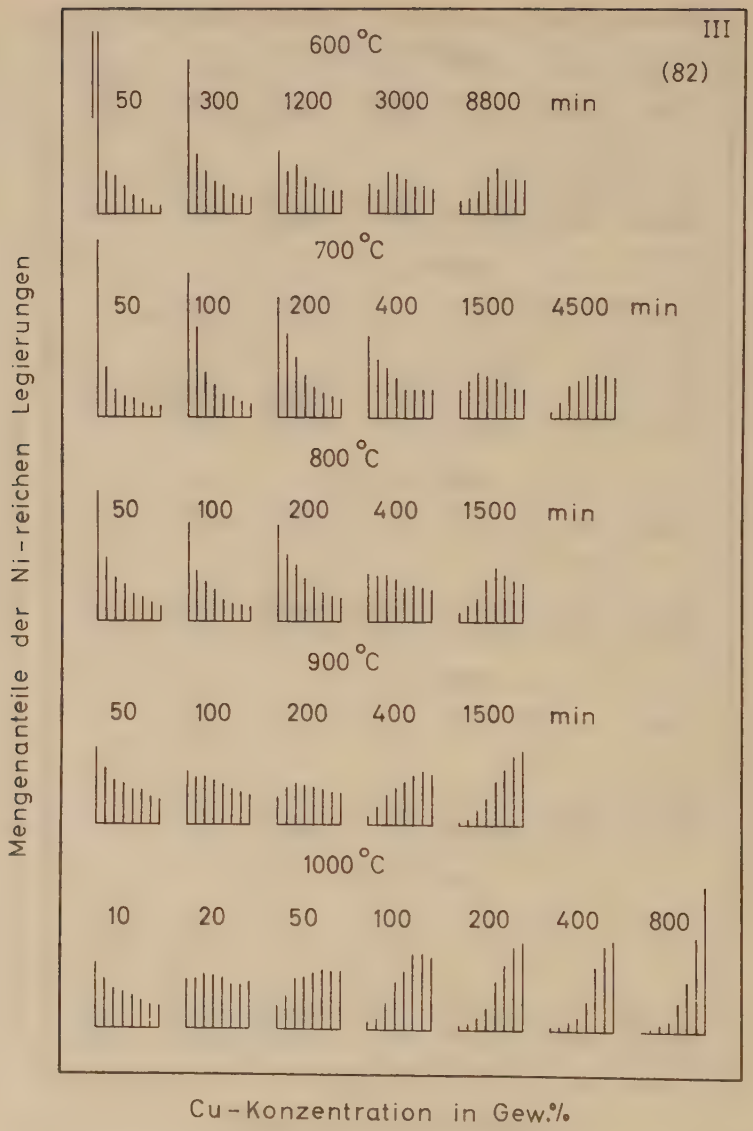


Bild 23. Konzentrationsspektren der Ni-reichen Legierungsanteile der Probe III (mittlere Korngröße von Cu: 82 μm) für verschiedene Sinterstadien

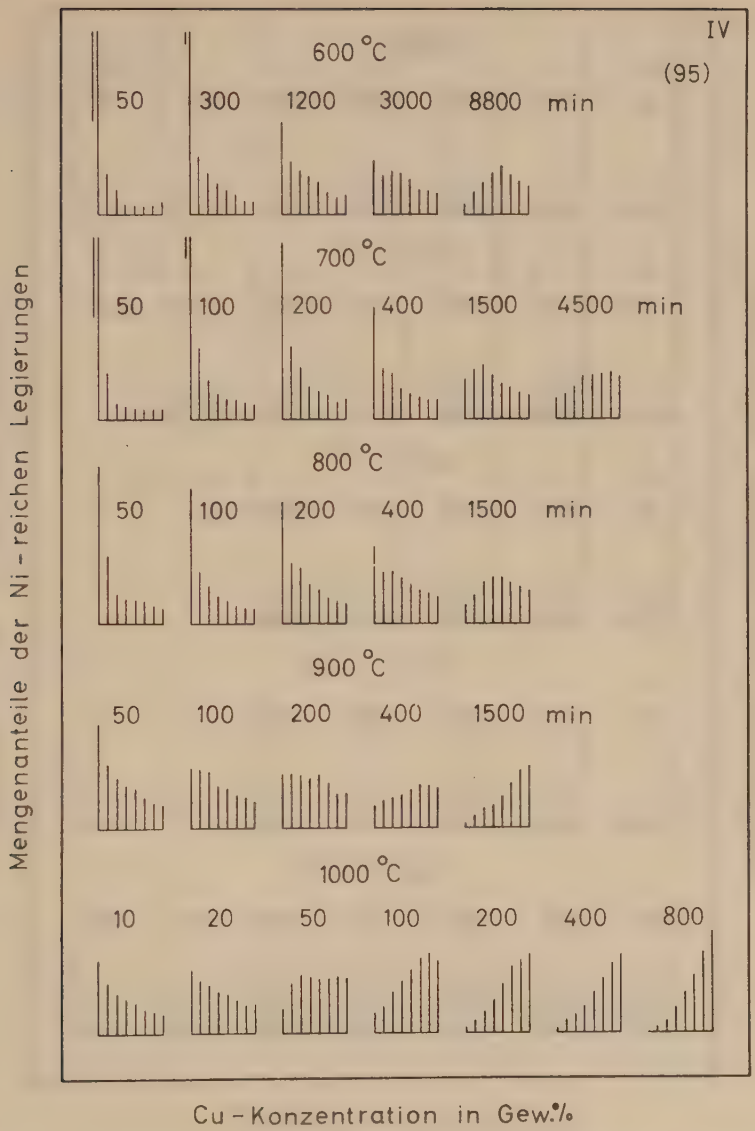


Bild 24. Konzentrationsspektren der Ni-reichen Legierungsanteile der Probe IV (mittlere Korngröße von Cu: 95 μm) für verschiedene Sinterstadien

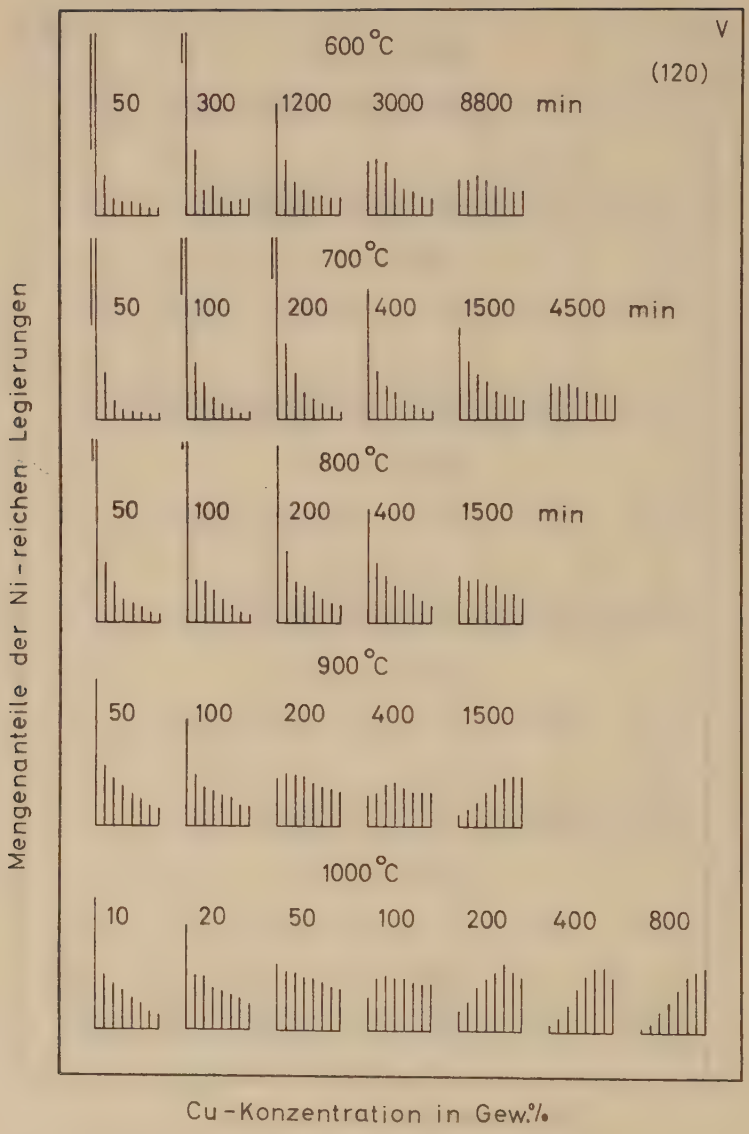


Bild 25. Konzentrationsspektren der Ni-reichen Legierungsanteile der Probe V (mittlere Korngröße von Cu: 120 μm) für verschiedene Sinterstadien

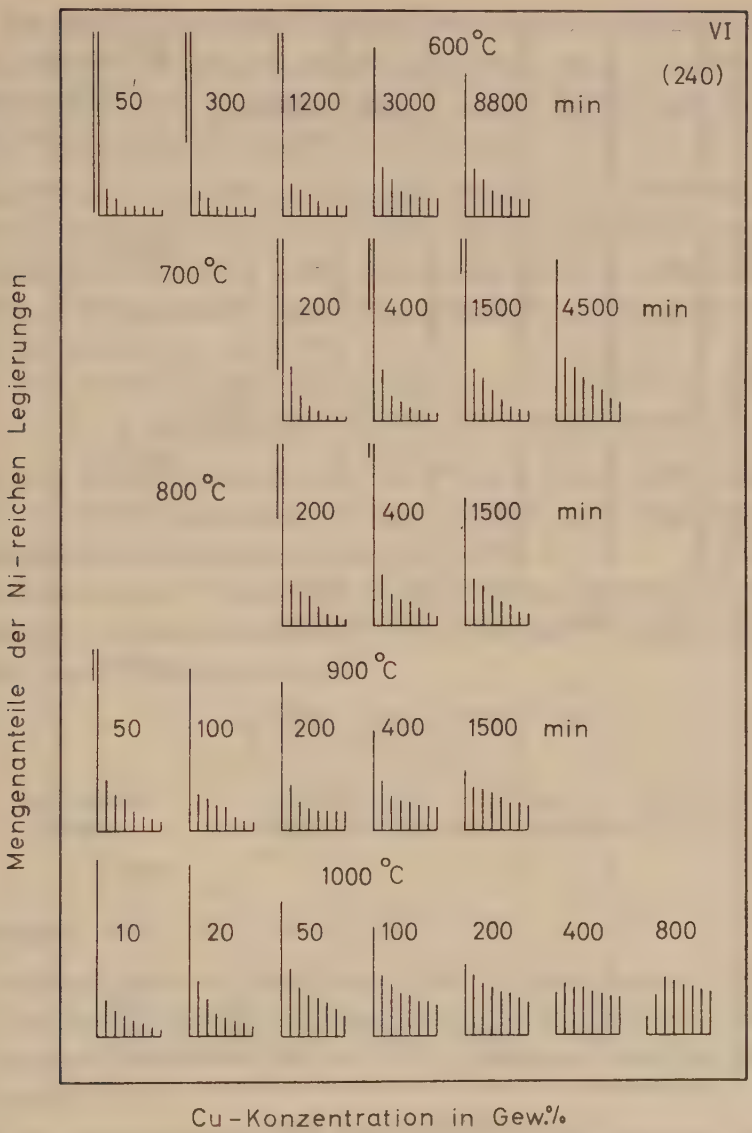


Bild 26. Konzentrationsspektren der Ni-reichen Legierungsanteile der Probe VI (mittlere Korngröße von Cu: 240 μm) für verschiedene Sinterstadien

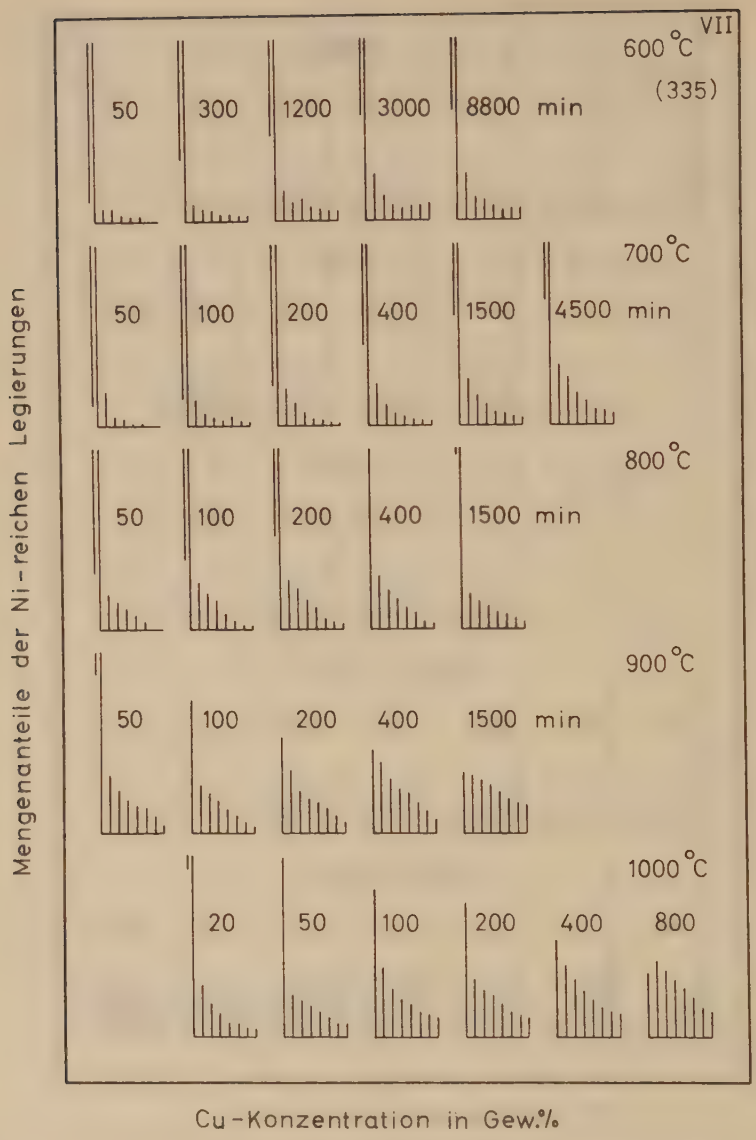
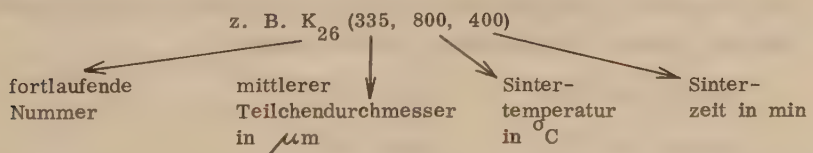


Bild 27. Konzentrationsspektren der Ni-reichen Legierungsanteile der Probe VII (mittlere Korngröße von Cu: 335 μm) für verschiedene Sinterstadien

Auf eine Abbildung der für die Pulverprobe VIII ermittelten Konzentrationsspektren wurde verzichtet, da die Sinterzustände fast durchwegs in das Anfangsstadium der Sinterung fallen (siehe auch Bild 27, Reihe 1 - 3) und daher nur sehr geringe Konzentrationsverschiebungen beobachtet werden könnten.

Die jeweils dem Mengenanteil mit der durchschnittlichen Cu-Konzentration von 1 Gew.% zugeordnete Linie (erste Linie von links), worin auch das unverbrauchte Ni enthalten ist, wurde zum Zwecke einer raumsparenden und geschlossenen Darstellung zusammengehöriger Konzentrationsspektren ab 4 cm Länge um 180^{o} nach links geklappt (siehe z. B. Bild 27).
Eine Fehlerabschätzung ergab, daß die Werte $m_1, \ldots, m_8$ mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 3,5 % (für große m_n) bis $\pm$ 6,5 % (für kleine m_n) behaftet sind.

Zahlreiche Konzentrationsspektren aus den Bildern 21 mit 27 werden im Folgenden zur leichteren Diskussion und zum Vergleich untereinander in der Reihenfolge ihrer Anführung fortlaufend numeriert (abgekürzt: K_s mit s = 1, 2, 3 ...). In Klammern werden dazu jeweils die Zahlenwerte der mittleren Teilchendurchmesser der Cu-Komponente, die Sintertemperatur und die Sinterzeit (unter Weglassung der Dimensionen μm, ^{o}C und min) angegeben:



Ergebnisse:

1. Neben der Kenntnis der Gesamtmenge M der Ni-reichen Legierungsanteile interessiert zu ihrer Diskussion insbesondere auch die Gesamtmenge M_o aller Legierungsanteile einschließlich der jeweils noch vorhandenen Anteile der Ausgangskomponenten Ni, Cu.
   M_o ist zwar hinsichtlich seiner Masse, entsprechend der konstanten Probenmasse von 0,8 g (Seite 20) bekannt, jedoch nicht in der Maßeinheit der Konzentrationsspektren (cm, Seite 53), wie sie für Vergleichszwecke erforderlich ist.

   Eine Sinterung von 10 min bei 500^{o} C (Seite 31) ergab für die Proben I - VII Wirkwiderstandskurven, deren Auswertung entsprechend der Gewinnung der Kon-

zentrationsspektren zu einem mittleren Wert $\overline{M}$ von 9,45 $\pm$ 1,5 (cm) führte, wobei $m_1 = \overline{M}$ und $m_2, \ldots, m_8 = 0$ (Stoffbrückenbildung, noch keine nennenswerte Legierungsbildung!). Unter Berücksichtigung des durch die Meßmethode nicht erfaßbaren Cu-Anteils von 15 Gew.% erhält man für M_o den Wert $\overline{M} + \overline{M} \cdot (15/85) = \overline{M}/0,85 \approx 11,1$.

2. Der Abbau der Ni-Komponente (enthalten in m_1) erfolgt für die kleineren Teilchendurchmesser der Cu-Komponente (bis etwa 120 μm) mit zunehmender Sintertemperatur und Sinterzeit sehr rasch:

$K_1(48, 600, 8800)$: $m_1/M_o = 0,2/11,1$ oder $m_1 \approx 2$ % von M_o ;

$K_2(48, 1000, 10)$: $m_1 \approx 3$ % ;

$K_3(48, 1000, 400)$: $m_1 = 0$ % (die Ni-Komponente ist vollständig verbraucht);

$K_4(67, 700, 50)$: $m_1 \approx 36$ % ;

$K_5(67, 700, 200)$: $m_1 \approx 18$ %.

Für die größeren Teilchendurchmesser der Cu-Komponente (240, 335 μm) erfolgt der Abbau der Ni-Komponente erheblich langsamer:

$K_6(335, 600, 8800)$: $m_1 \approx 50$ % ;

$K_7(335, 1000, 20)$: $m_1 \approx 39$ % ;

$K_8(335, 1000, 400)$: $m_1 \approx 19$ % .

3. Gleichsinnig mit dem Abbau der Ni-Komponente verläuft die Anreicherung der Endkonzentration (m_8). Hierbei wird ebenfalls eine starke Abhängigkeit vom Teilchendurchmesser der Cu-Komponente, der Sintertemperatur und der Sinterzeit beobachtet:

$K_9(48, 600, 8800)$: $m_8/M_o = 1,06/11,1$ oder $m_8 \approx 10$ % von M_o ;

$K_{10}(48, 1000, 800)$: $m_8 \approx 31$ % ;

$K_{11}(335, 600, 8800)$: $m_8 \approx 3$ % ;

$K_{12}(335,\ 1000,\ 800)$: $m_8 \approx 5\ \%$.

4. Beim Vergleich entsprechender Sinterzustände von Bild 25 und 26 fällt insbesondere bei längeren Sinterzeiten der starke Einfluß der Teilchendurchmesser der Cu-Komponente (Verdoppelung von 120 μm auf 240 μm) auf; bei steigender Sintertemperatur wird er merklich geringer:

$K_{13}(120,\ 600,\ 8800)$: $m_1 \approx 7\ \%$; $K_{14}(240,\ 600,\ 8800)$: $m_1 \approx 29\ \%$;

$K_{15}(120,\ 700,\ 4500)$: $7\ \%$; $K_{16}(240,\ 700,\ 4500)$: $32\ \%$;

$K_{17}(120,\ 800,\ 1500)$: $10\ \%$; $K_{18}(240,\ 800,\ 1500)$: $25\ \%$;

$K_{19}(120,\ 900,\ 1500)$: $m_8 \approx 10\ \%$; $K_{20}(240,\ 900,\ 1500)$: $m_8 \approx 5\ \%$;

$K_{21}(120,\ 1000,\ 800)$: $13\ \%$; $K_{22}(240,\ 1000,\ 800)$: $9\ \%$.

5. Pulverprobe VII (Bild 27).

Bei den Sintertemperaturen 600° C und 700° C erfolgen der Abbau der Ni-Komponente (m_1) und die Anreicherung der Endkonzentration (m_8) auch bei längeren Sinterzeiten äußerst langsam:

$K_{23}(335,\ 600,\ 1200)$: $m_1 \approx 55\ \%$; $m_8 \approx 2\ \%$;

$K_{24}(335,\ 700,\ 1500)$: $50\ \%$; $2\ \%$;

$K_{25}(335,\ 700,\ 4500)$: $47\ \%$; $2\ \%$.

Eine Sinterung von 400 bzw. 1500 min bei 800° C, 900° C und 1000° C zeigt anhand der Konzentrationsspektren einen auffällig großen Unterschied der erreichten vergleichbaren Sintergrade (t = const) für die Sintertemperaturen 800° C und 900° C, während der Übergang von der Sintertemperatur 900° C auf 1000° C nur einen relativ bescheidenen Zuwachs hinsichtlich des Sintergrades zur Folge hat:

$K_{26}(335,\ 800,\ 400)$: $m_1 \approx 49\ \%$; $m_8 \approx 1\ \%$; $K_{27}(335,\ 900,\ 400)$: $m_1 \approx 17\ \%$; $m_8 \approx 3\ \%$;

$K_{28}(335,\ 800,\ 1500)$: $m_1 \approx 37\ \%$; $m_8 \approx 2\ \%$; $K_{29}(335,\ 900,\ 1500)$: $m_1 \approx 12\ \%$; $m_8 \approx 5\ \%$;

$K_{30}(335, 900, 400)$: $m_1 \approx 17\ \%$; $m_8 \approx 3\ \%$; $K_{31}(335, 1000, 400)$: $m_1 \approx 19\ \%$; $m_8 \approx 5\ \%$.

Diese Tendenz schwächt sich mit abnehmendem Teilchendurchmesser der Cu-Komponente ab; für die kleinste verwendete Teilchengröße (48 μm, Bild 21) fallen dann die Unterschiede vergleichbarer Sintergrade für die Sintertemperaturen 900° C und 1000° C wieder deutlich größer aus als diejenigen für 800° C und 900° C:

$K_{32}(48, 800, 400)$	:	$m_1 \approx 1\ \%$;	$m_8 \approx 9\ \%$;
$K_{33}(48, 900, 400)$	:	$< 1\ \%$;	$12\ \%$;
$K_{34}(48, 1000, 400)$	:	$= 0\ \%$;	$26\ \%$.

6. Konzentrationsmaxima innerhalb der Legierungsspektren (ausgenommen die Ni-Komponente m_1 und die Endkonzentration m_8) wurden bei sämtlichen Pulverproben und Sintertemperaturen erhalten, sofern die für ihre Ausbildung erforderlichen Sintergrade überhaupt erreicht wurden (größere Teilchendurchmesser!).

Bei den kleineren Teilchendurchmessern der Cu-Komponente treten die Konzentrationsmaxima am häufigsten auf und sind hierbei meist stark ausgeprägt. Die Lage der Maxima in den betreffenden Konzentrationsspektren erstreckt sich von m_2 bis m_7:

$\underline{m_2}$:	$K_{35}(67, 600, 1200)$	:	$m_2 \approx 11\ \%$;
	$K_{36}(335, 1000, 800)$	:	$15\ \%$;
$\underline{m_3}$:	$K_{37}(48, 700, 200)$	:	$m_3 \approx 13\ \%$;
	$K_{38}(48, 900, 50)$	:	$14\ \%$;
	$K_{39}(67, 700, 1500)$	:	$9\ \%$;
	$K_{40}(95, 700, 1500)$	:	$10\ \%$;
	$K_{41}(240, 1000, 800)$	:	$11\ \%$;
$\underline{m_4}$:	$K_{42}(48, 700, 400)$	:	$m_4 \approx 10\ \%$;

	K_{43}(48, 800, 100)	:	10 %;
	K_{44}(67, 1000, 20)	:	9 %;
m_5:	K_{45}(48, 600, 3000)	:	$m_5 \approx$ 9 %;
	K_{46}(48, 900, 100)	:	11 %;
	K_{47}(48, 1000, 10)	:	11 %;
	K_{48}(82, 600, 8800)	:	9 %;
	K_{49}(82, 800, 1500)	:	11 %;
	K_{50}(95, 600, 8800)	:	10 %;
m_6:	K_{51}(48, 1000, 20)	:	$m_6 \approx$ 11 %;
	K_{52}(120, 1000, 200)	:	13 %;
m_7:	K_{53}(48, 600, 8800)	:	$m_7 \approx$ 11 %;
	K_{54}(48, 800, 400)	:	10 %;
	K_{55}(48, 900, 200)	:	9 %;
	K_{56}(67, 800, 1500)	:	9 %;
	K_{57}(67, 900, 400)	:	11 %;
	K_{58}(82, 900, 400)	:	11 %;
	K_{59}(82, 1000, 100)	:	15 %;
	K_{60}(95, 700, 4500)	:	9 %;
	K_{61}(95, 1000, 100)	:	16 %;
	K_{62}(120, 900, 1500)	:	10 %;
	K_{63}(120, 1000, 400)	:	13 %.

7. Der Legierungsanteil m_7 ist in den Konzentrationsspektren fortgeschrittener bis höherer Sintergrade im Vergleich mit der Endkonzentration m_8 relativ stark vertreten. Ferner fällt die große Zahl der bei m_7 liegenden Konzentrationsmaxima auf (siehe obenstehende Nr. 6).

Im Folgenden sollen für einige weitere Konzentrationsspektren (ohne die mit den vorgenannten Maxima bei m_7) m_7 in % von M und das Verhältnis m_7/m_8 angegeben werden:

K_{64}(48, 700, 4500) : $m_7 \approx$ 13 %; m_7/m_8 = 0,98;

K_{65}(48, 900, 1500) : 16 %; 0,95;

K_{66}(82, 1000, 200) : 17 %; 0,94;

K_{67}(82, 1000, 400) : 17 %; 0,94;

K_{68}(95, 1000, 200) : 14 %; 0,94;

K_{69}(120, 1000, 800) : 12 %; 0,94.

m_7 (m_8) in % von M_o

für nachstehende 4 x 4 Konzentrationsspektren:

$K_{70/73}$(48, 1000, 100-800)	:	15(22)	17	17	16(31)
$K_{74/77}$(67, 1000, 100-800)	:	15(16)	14	16	17(29)
$K_{78/81}$(82, 1000, 100-800)	:	15(14)	17	17	19(29)
$K_{82/85}$(95, 1000, 100-800)	:	16(14)	14	14	16(20)

Der Legierungsanteil m_7 bleibt für die Proben I - IV bei 1000° C Sintertemperatur und Sinterzeiten von 100 - 800 min relativ konstant. Die Zunahme der Endkonzentration m_8 in % von M_o (in Klammern!) erfolgt nicht auf Kosten von m_7 (keine Abnahme!).

8. Masse M.

Für sämtliche Konzentrationsspektren wurde entsprechend der Beziehung $\sum_{n=1}^{8} m_n = M$ (Seite 49) die Masse der Ni-reichen Legierungen ermittelt.

Anhand der Konzentrationsspektren der Proben I und VII (Bild 21 u. 27) soll z.B für die Sinterung bei 600° C, 800° C und 900° C die Änderung von M im Verlaufe der Sinterung gezeigt werden (die Werte M wurden zur Anpassung an die graphische Darstellung der Konzentrationsspektren jeweils mit dem Faktor 0,5 multipliziert, Seite 53):

K_{86}(48, 600, 50) : M = 9,1; K_{91}(48, 900, 50) : M = 8 ;

K_{87}(48, 600, 300) : 7,9; K_{92}(48, 900, 100) : 6,6;

K_{88}(48, 600, 1200) : 6,4; K_{93}(48, 900, 200) : 6,2;

K_{89}(48, 600, 3000) : 5,7; K_{94}(48, 900, 400) : 6 ;

K_{90}(48, 600, 8800) : 5,4; K_{95}(48, 900, 1500) : 5,8;

K_{96}(335, 800, 50) : M = 9,0;

K_{97}(335, 800, 100) : 9,5;

K_{98}(335, 800, 200) : 9,5;

K_{99}(335, 800, 400) : 9,1;

K_{100}(335, 800, 1500) : 7,2.

Diskussion der Ergebnisse:

Für die folgenden Überlegungen ist es nützlich, den statistisch in der Pulverprobe verteilten Cu-Teilchen entsprechend dem Gewichtsverhältnis von 15 : 85 für die Komponenten Cu und Ni jeweils kugelförmig gedachte Reaktionsbereiche zuzuordnen. Diese Kugelbereiche (mittlerer Durchmesser D in μm) mit dem Cu-Teilchen im Zentrum sind angefüllt mit Ni-Teilchen.

D ergibt sich als Näherungswert aus der Beziehung

$$\frac{\pi}{6} \cdot (D^3 - d^3(Cu)) \cdot \varrho = \frac{\pi}{6} \cdot d^3(Cu) \cdot \frac{85}{15} \qquad (27)$$

mit d(Cu) = mittlerer Teilchendurchmesser der Cu-Teilchen in μm,

ϱ = mittlerer Masse-Raumerfüllungsgrad der o.g. Ni-Bereiche = 0,68 (ergibt sich aus der Dichte der Pulverpreßlinge von $\sim$6,5 und dem spezifischen Gewicht von $\sim$ 8,9 für Ni und Cu zu (100 · 6,5 - 15 · 8,9) / (85 · 8,9))

zu $D = d(Cu) \cdot \left(1 + \frac{85}{15} \cdot \frac{1}{\varrho}\right) \approx 2,1 \cdot d(Cu)$ (27 a)

Das durch die idealisierten Flächen

$$x^2 + y^2 + z^2 = D^2 \quad \text{und}$$
$$x^2 + y^2 + z^2 = d^2(Cu)$$

(kartesisches Koordinatensystem, Nullpunkt im Mittelpunkt des Cu-Teilchens) eingeschlossene Volumen enthält durchschnittlich

$$Z = \frac{\frac{85}{15} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d^3(Cu)}{\frac{\pi}{6} \cdot d^3(Ni)} = \frac{85}{15} \cdot \frac{d^3(Cu)}{d^3(Ni)} \qquad (28)$$

Ni-Teilchen (näherungsweise kugelförmige Gestalt) mit dem mittleren Durchmesser d(Ni) = 11 μm pro Cu-Teilchen mit dem mittleren Durchmesser d(Cu).
Hieraus ergeben sich zum Vergleich für d(Cu) = 48, 335 μm die Z-Werte 470 und 160 000; sie verhalten sich zueinander wie $48^3/335^3 \approx 1 : 340$ (Gl. 28).

Die Zahl der Ni-Teilchen, die unmittelbaren Kontakt mit einem Cu-Teilchen haben, ergibt sich näherungsweise zu

$$Z_K = \frac{\varrho \cdot \frac{\pi}{6} \cdot (d(Cu) + d(Ni))^3 - d^3(Cu))}{\frac{\pi}{6} \cdot d^3(Ni)} =$$

$$3\varrho \cdot \left(\frac{d^2(Cu)}{d^2(Ni)} + \frac{d(Cu)}{d(Ni)} + \frac{1}{3}\right) \approx 2 \cdot \left(\frac{d^2(Cu)}{d^2(Ni)} + \frac{d(Cu)}{d(Ni)}\right) \qquad (29)$$

Für d(Cu) = 48, 335 μm ergeben sich die Z_K-Werte 48 und 1950.

Aus den Gleichungen 28 und 29 erhält man für das Verhältnis Z_K/Z den Ausdruck

$$\frac{Z_K}{Z} = \frac{30}{85} \cdot \left(\frac{d(Ni)}{d/Cu)} + \frac{d^2(Ni)}{d^2(Cu)}\right) . \qquad (30)$$

Für d(Cu) = 48, 335 μm erhält man die Werte 0,1 und 0,012.

Das bedeutet, daß bei Verwendung der Cu-Komponente mit d(Cu) = 48 μm rund 10 % aller Ni-Teilchen Kontakt mit einem Cu-Teilchen haben, während es für d(Cu) = 335 μm lediglich ca. 1,2 % der Ni-Teilchen sind.

Zu Nr. 2 (Seite 62)

Aus K_2(48, 1000, 10) mit $m_1 \approx 3$ % von M_o ist ersichtlich, daß nach 10-minütiger Sinterung nur noch ein geringer Anteil des Ni an dem Reaktionsgeschehen überhaupt noch nicht teilgenommen hat bzw. der Cu-Gehalt dieses Anteils bei durchschnittlich 1 Gew.% liegt (Seite 61).

Aus Gleichung 30 ergibt sich, daß entsprechend dem Verhältnis $Z/Z_K = 10$ für d(Cu) = 48 μm über je eine Kontaktstelle eines Ni-Teilchens mit einem Cu-Teilchen der Materietransport zwischen den durchschnittlich 10 zugehörigen Ni-Teilchen und dem zuzuordnenden Cu-Anteil im Cu-Teilchen erfolgen muß.

Unter Zugrundelegung des Versuchsergebnisses, daß nach 10-minütiger Sinterung bei 1000° C für d(Cu) = 48 μm mindestens 97 % der Ni-Masse in Reaktion mit der Cu-Komponente getreten sind (dem entspricht die Masse von 9,7 der vorgenannten 10 Ni-Teilchen in dem betrachteten Teilbereich), und der Überlegung, daß die Ni-Teilchen mit den Cu-Teilchen bzw. untereinander im allgemeinen nur punktförmige Kontakte haben, die sich im Verlaufe der Sinterung zu Stoffbrücken verstärken, erscheint der Materietransport allein durch eine Volumen- oder Gitterdiffusion ausgeschlossen. Die Diffusionsquerschnitte wären für einen zum Erreichen des o.g. Sinterzustandes notwendigen Materiefluß ausschließlich über das Metallgitter erheblich zu klein.

Die relativ schnelle Anreicherung der Ni-Masse mit Cu ist nur durch die Annahme erklärbar, daß über die Kontaktstellen der Cu- mit den Ni-Teilchen die im Vergleich zur Ni-Komponente beweglicheren Cu-Atome durch Oberflächenwanderung und -diffusion in verhältnismäßig kurzer Zeit (temperaturabhängig!) die Oberflächen der Ni-Teilchen überziehen und von dort durch Korngrenzen- und Volumendiffusion in das Innere der Ni-Teilchen gelangen.

Das allmähliche Verschwinden der rascher diffundierenden Cu-Komponente stellten R. Mitsche, F. Gabler und F. Jeglitsch[10] durch direkte Beobachtung einer kaltgepreßten Ni/Cu(20)-Pulvermischung im Hochtemperaturmikroskop fest; die Cu-Teilchen erscheinen im Verlaufe der Sinterung mehr und mehr zerfressen, und schließlich bleiben anstelle der Cu-Teilchen nur mehr Löcher zurück (Diffusionsporosität).

Durch eine 50-minütige Sinterung der Probe II (d(Cu) = 67 μm) bei 700° C wird der Ni-Anteil (m_1) auf 36 % von M_o reduziert; eine Sinterung von 200 min (4-fache Sinterzeit!) ergibt einen m_1-Anteil von 18 % (Halbierung!).

Demgegenüber ergibt eine 20-minütige Sinterung der Probe VII (d(Cu) = 335 μm) bei 1000° C einen m_1-Anteil von 39 %; erst durch Verzwanzigfachung der Sinterzeit (400 min) wird gleichfalls eine annähernde Halbierung des m_1-Anteils (19 %) erreicht.

Der Vergleich der Konzentrationsspektren K_4 und K_7 zeigt, daß die sogenannten sin tergeometrischen Nachteile (längere Materietransportwege) der Cu-Komponente mit der größeren Korngröße - nämlich Z_K/Z entsprechend Gleichung 30 ist 1,2 % gegen über 6,8 % für die kleinere Korngröße - durch die um 300° C höhere Sintertemperatur (1000° C) ausgeglichen werden können. Zum Abbau der Ni-Komponente auf etwa den gleichen prozentualen Wert m_1 = 36 bzw. 39 % wird sogar weniger als die halbe Sinterzeit (20 min) der bei 700° C Sintertemperatur erforderlichen Zeit benötigt.

Die sinterkinetisch stärkere Wirksamkeit der höheren Sintertemperatur (1000° C) erscheint mit zunehmender Sinterzeit zumindest bei den größeren Teilchendurchmessern der Cu-Komponente nicht mehr gegeben (Vergleich von K_7 mit K_8).
Als plausible Erklärung hierfür kann allein eine ins Gewicht fallende Reduzierung der Möglichkeit der Korngrenzendiffusion der Cu-Komponente angenommen werden. Dies hat seine Ursache in der mit zunehmender Sintertemperatur gleichsinnig verlaufenden Neigung zur Rekristallisation, die eine kontinuierliche Verringerung der Gesamt-Korngrenzfläche zur Folge hat.

Die Korngrenzflächen stellen jedoch vor allem im Bereich der Ni-Komponente das für die Verteilung der Cu-Komponente (im Sinne einer Homogenisierung beider Komponenten!) notwendige, sogenannte "Diffusionsstraßensystem" dar, dessen Ausdehnung Verzweigung und Kapazität vom jeweiligen Rekristallisationsgrad abhängt.

Zu Nr. 3 (Seite 62)

Die Vergleiche von K_9 mit K_{11} und K_{10} mit K_{12} (jeweils gleiche Sinterbehandlung!) ergeben, daß das Verhältnis der erreichten prozentualen Anteile der Endkonzentration (m_8) im ersteren Fall mit $10 : 3 \approx 3{,}3$ etwa halb so groß ist wie im letzteren Fall mit $31 : 5 = 6{,}2$.
Es zeigt sich somit, daß der sinterkinetische Vorteil, den die Anwendung der höheren Sintertemperatur (1000° C) gegenüber der niedrigeren (600° C) mit sich bringt, nur bei Verwendung der Cu-Komponente mit dem kleinsten mittleren Teilchendurchmesser (48 μm) maximal zur Geltung kommt; denn mit zunehmendem Teilchendurchmesser der Cu-Komponente verlängern sich entsprechend der räumlichen Ausdehnung des Reaktionsbereiches (siehe D aus Gleichung 27 a, Seite 67) die Diffusionswegläng gen, was z. B. zu einer merkbaren Erniedrigung des prozentualen Anteils einer be

stimmten Diffusionsart (eventuell Volumendiffusion von Ni → Cu) führen kann.

Zu Nr. 4 (Seite 63)

Der Vergleich von K_{13} mit K_{14} zeigt, daß sich die m_1-Werte wie 1 : 4,1 verhalten, d. h. bei der Cu-Komponente mit dem größeren mittleren Teilchendurchmesser (240 μm) beträgt der Anteil des unverbrauchten Ni noch etwa das 4,1-fache desjenigen der Cu-Komponente mit dem kleineren Teilchendurchmesser (120 μm). Dieses Verhältnis erhöht sich bei der Sintertemperatur 700° C (K_{15} u. K_{16}) auf den Wert 4,6, um dann bei der Sintertemperatur 800° C (K_{17} u. K_{18}) auf 2,5 zurückzugehen.

Bei den Sintertemperaturen 900° C (K_{19} u. K_{20}) und 1000° C (K_{21} u. K_{22}) wurde - unter Berücksichtigung des fortgeschrittenen Sinterzustandes - der m_8-Wert zu Vergleichszwecken herangezogen. Die entsprechenden m_8-Werte verhalten sich zueinander wie 2 : 1 (900° C) bzw. 1,4 : 1 (1000° C).

Das jeweilige Defizit des erreichten Sintergrades der Proben mit der größeren Teilchengröße der Cu-Komponente im Vergleich zu denjenigen mit der geringeren Teilchengröße vergrößert sich beim Übergang von der Sintertemperatur 600° C auf 700° C, verringert sich dann mit steigender Sintertemperatur (800° C, 900° C, 1000° C) zunehmend.

Dieses Ergebnis spricht dafür, daß bei den Sintertemperaturen 600° C und 700° C die Oberflächenwanderung in Verbindung mit der Korngrenzendiffusion die dominierenden Materialtransportmechanismen sind. Bei 700° C dürften sich die Oberflächenwanderung und Oberflächendiffusion prozentual zwar noch verstärken, doch muß mit einer erheblichen Blockierung der Korngrenzendiffusion in den äußeren Zonen der Reaktionsbereiche mit dem mittleren Durchmesser D (siehe Gl. 27 a, Seite 67) durch einsetzende Rekristallisation (siehe Nr. 2, Seite 62) gerechnet werden. Mit der Zunahme von D $\sim$ d(Cu) werden die Zeiten, die erforderlich sind, damit Cu durch Oberflächenwanderung in die genannten Außenzonen gelangt, mit denjenigen Zeiten vergleichbar werden, die bereits eine merkliche Rekristallisation bewirken.

Der auf Kosten der Korngrenzendiffusion zunehmende prozentuale Anteil der Volumendiffusion bei den höheren Sintertemperaturen (800° C, 900° C, 1000° C) und die beschleunigt verlaufende Rekristallisation führen effektiv zu einer kontinuierlichen Abschwächung des Einflusses der Teilchengröße (entsprechend den Verhältniszahlen 2,5 - 2 - 1,4, siehe oben).

Die letztgenannten Verhältniszahlen ergeben sich - in Verbindung mit den verwendeten Teilchengrößen der Cu-Komponente gebracht - zu

$$2{,}5 = 2^{1{,}32} = \left(\frac{240\ \mu m}{120\ \mu m}\right)^{1{,}32} ; \qquad 2 = 2^{1} = \left(\frac{240\ \mu m}{120\ \mu m}\right)^{1} ;$$

$$1{,}4 \sim \sqrt{2} = \left(\frac{240\ \mu m}{120\ \mu m}\right)^{1/2} .$$

Der Einfluß der Teilchengröße auf den erreichten Sintergrad S läßt sich demnach bei 1000° C Sintertemperatur näherungsweise durch die Beziehung

$$S \sim 1/\sqrt{d(Cu)}$$

ausdrücken.

Zu Nr. 5 (Seite 63)

Das Ergebnis des Vergleichs der m_1 - bzw. m_8-Anteile der Konzentrationsspektren K_{23}, K_{24} u. K_{25} stützt die Vermutung der vorhergehenden Nr. 4, daß bei den Sintertemperaturen 600° C und 700° C der Korngrenzendiffusion in Verbindung mit der Oberflächenwanderung ein hoher prozentualer Anteil am Diffusionsgeschehen zukommt, aber ihr Beitrag zum Homogenisierungsvorgang bei steigender Sintertemperatur (hier auf 700° C) und zunehmender Korngröße der Cu-Komponente auf Grund der Rekristallisation erheblich zurückgeht.

Der auffällig große Unterschied zwischen den Konzentrationsspektren K_{26} und K_{27} bzw. K_{28} und K_{29} hinsichtlich des erreichten Sintergrades läßt sich nur mit einer starken Zunahme des prozentualen Anteils einer bestimmten Diffusionsart erklären; es ist anzunehmen, daß es sich hierbei um die Volumendiffusion (Ni → Cu) handelt. Ihr Anteil dürfte bei Erhöhung der Sintertemperatur von 900° C auf 1000° C dann etwa konstant bleiben.

Bei Verwendung der kleinsten zur Verfügung stehenden Korngröße (48 μm) fallen die Unterschiede der bei 900° C bzw. 1000° C Sintertemperatur erreichten Sintergrade (t = const) im Vergleich zur Korngröße 335 μm erheblich größer aus.

Dieses Ergebnis dürfte zweifellos mit dem stärkeren Auftreten der Volumendiffusion Ni → Cu bei höheren Sintertemperaturen (etwa 1000° C) zu erklären sein. Da für d(Cu) = 48 μm rund 10 % aller Ni-Teilchen Kontakt mit einem Cu-Teilchen haben

(siehe Gl. 30, Seite 68), sind somit die günstigsten Voraussetzungen (im Vergleich zu größeren Teilchendurchmessern!) für einen relativ guten Wirkungsgrad der Volumendiffusion Ni → Cu gegeben.

Zu Nr. 6 (Seite 64)

Eine deutliche Ausprägung der Konzentrationsmaxima ist vor allem bei unteren bis mittleren Sintergraden zu beobachten (K_{37}, K_{38}, K_{43}, K_{46}, K_{47}, K_{50}, K_{51}); sie treten bei den gewählten Sintertemperaturen (600° C bis 1000° C) gleichermaßen auf.

Die Tatsache, daß überhaupt Konzentrationsmaxima auftreten, deren Lage nicht identisch ist mit derjenigen der Endkonzentration (m_8), beweist, daß der Diffusionsablauf innerhalb der jeweiligen Pulversysteme gewissen sintergeometrischen Zwängen bzw. strukturbedingten Behinderungen unterliegen muß. Die freie Ausbildung einer Gaußverteilung um die Endkonzentration entsprechend dem Gewichtsverhältnis der Komponenten, wie sie z. B. im Zuge der Legierungsbildung beim Versintern zweier aufeinandergepreßter Metallfolien bei gegebener Mischkristallbildung auch schon in den Anfangsstadien der Sinterung beobachtet werden kann, scheint hier zeitweise blockiert oder zumindest behindert zu werden.
Das Konzentrationsspektrum K_{37}(48, 700, 200) mit einem Konzentrationsmaximum m_3 kann man als dasjenige eines isoliert zu betrachtenden Sinterprobenbereiches mit den durchschnittlichen Ni- bzw. Cu-Konzentrationen von 95 bzw. 5 Gew.% werten. Die Ausbildung des Maximums m_3 mit einem prozentualen Anteil von 13 % an der Gesamtmasse der Legierungen würde sich dabei etwa wie folgt ergeben:

Das Cu gelangt über die Kontaktstellen des Cu-Teilchens mit den umgebenden Ni-Teilchen durch Oberflächenwanderung und -diffusion auf die Oberflächen der Ni-Teilchen und von hier aus über die Korngrenzenflächen in das Innere der Ni-Teilchen.

Die letztgenannte Art des Materietransportes (Cu) verliert mit zunehmendem Rekristallisationsgrad (Seite 70) hinsichtlich ihres Beitrages zum Diffusionsgeschehen an Bedeutung. Nach einer bestimmten, jeweils von der Sintertemperatur und der Cu-Teilchengröße abhängigen Sinterzeit wird über die durch die Rekristallisation stark reduzierte Korngrenzenfläche nur mehr ein dementsprechend verringerter Materietransport stattfinden können, der mit Erreichen eines bestimmten Rekristallisationsgrades fast vollständig zum Erliegen kommen kann.

Dies hat zur Folge, daß im Inneren der Ni-Teilchen (ausgenommen eine gewisse Oberflächenschicht, in der Oberflächendiffusion und Volumendiffusion von der Ni-Oberfläche aus - unbehindert vom Rekristallisationsvorgang - ablaufen) mangels weiterer Materiezufuhr (Cu) während einer gewissen Sinterzeitspanne ein relativ konstantes Gewichtsverhältnis der Komponenten Ni und Cu erhalten bleibt. Diese Teilchenbereiche oder kurz Kernbereiche genannt, deren räumliche Ausdehnung innerhalb des Ni-Teilchens und deren Cu-Konzentration von der Sintertemperatur, der Cu-Teilchengröße bzw. der geometrischen Lage der Ni-Teilchen zu diesem und in schwächerem Maße von der Sinterzeit abhängen, bilden in ihrer Gesamtheit innerhalb der Sinterprobe ein weitgehend abgeschlossenes System.

Dieses System könnte man als eine Art Subsystem bezeichnen; das Gewichtsverhältnis seiner beiden Komponenten (Ni, Cu) hängt weitgehend von den vorgenannten Faktoren ab und wird im allgemeinen nicht identisch mit dem des Gesamtpulversystems (15 Gew.% Cu) sein. Das einem Subsystem (im vorgenannten Sinne) zugeordnete Konzentrationsspektrum wird je nach Sinterfortschritt ein entsprechend ausgeprägtes, der Lage nach vom Gewichtsverhältnis der Komponenten abhängiges Konzentrationsmaximum zeigen.
Diese Konzentrationsmaxima werden dann auch in den Konzentrationsspektren der Ni-reichen Legierungsanteile des Gesamtsystems - wenn auch in der Regel überlagert oder anderweitig verändert - ihren Niederschlag finden.

Bei mittleren bis höheren Sintergraden können in einer Pulverprobe gleichfalls isolierte, von der Cu-Zufuhr durch Oberflächenwanderung oder -diffusion weitgehend abgeschnittene Bereiche Ni-reicher Legierungen auf folgende Weise entstehen: Die Cu-Teilchen erfahren im Verlaufe der Sinterung durch das Abwandern des Cu über die Kontaktstellen mit den Ni-Teilchen (Seite 69) eine kontinuierliche Massen- und damit Volumenabnahme; die Cu-Teilchen erscheinen schließlich sogar mehr oder weniger zerfressen (Seite 69).
Durch die dabei entstehenden Hohlräume oder Löcher im Bereich der Oberfläche der Cu-Teilchen können die Diffusionsquerschnitte (Stoffbrücken zwischen Cu-Teilchen und umgebenden Ni-Teilchen) erheblich verringert werden. Dies hat zur Folge, daß in gewisse Außenzonen der zugeordneten Reaktionsbereiche (Seite 67) ein Materiefluß (Cu) in radialer Richtung zeitweise nicht mehr oder nur noch in geringem Umfang erfolgen kann.

Die Ausbildung von Konzentrationsmaxima in Teilbereichen dieser Art (Kugelsektoren oder Kugelsegmente) mit sozusagen zwangsweise "eingefrorenem" Konzentrationsverhältnis der beiden Komponenten (Ni, Cu) erscheint nach dem vorstehend Gesagten plausibel.

Zu Nr. 7 (Seite 65)

Auf Grund der überdurchschnittlich zahlreich bei dem Legierungsanteil m_7 liegenden Konzentrationsmaxima (Nr. 6, K_{53}-K_{63}), der bemerkenswerten relativen Höhe der prozentualen Mengenanteile m_7 im Vergleich zur Endkonzentration m_8 (K_{64}-K_{69}) und der mengenmäßigen Konstanz der m_7-Anteile während längerer Sinterzeiten (K_{70}-K_{85}), kann auf das Vorhandensein einer stabilen Überstruktur im Mischkristallgitter geschlossen werden.

Entsprechend dem durchschnittlichen Cu-Gehalt von 13 Gew.% des m_7-Anteils müßte diese Überstruktur die Zusammensetzung Ni_7Cu haben, wofür sich ein Cu-Gehalt von 12,5 At.% (100/(7+1)) oder 13,4 Gew.% $(A_2/(7 \cdot A_1 + 1 \cdot A_2))$, mit A_1 = 58,69 und A_2 = 63,54 (als Atomgewichte von Ni und Cu), errechnet.

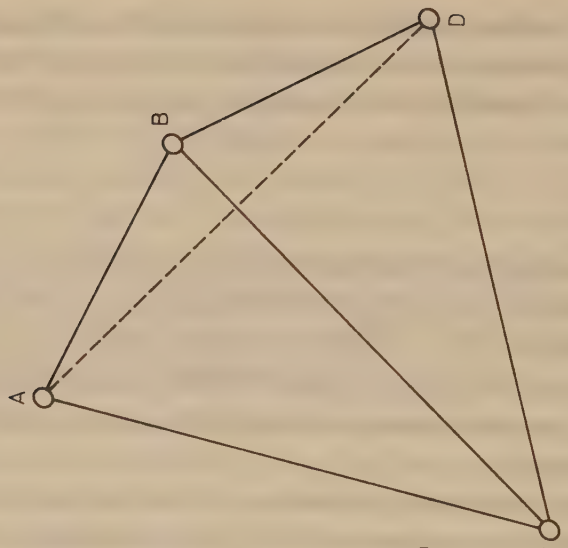
Dieses Ergebnis bestätigt die Versuchsergebnisse von K. Torkar und H. Mariacher[11], die zeitlich lange bestehende Konzentrationsmaxima in den Mischkristallverteilungskurven bei $\sim$ 14 bzw. $\sim$ 28 Gew.% Cu fanden und diese als Überstrukturen entsprechend den Zusammensetzungen Ni_7Cu bzw. Ni_3Cu deuteten.

Lage der Cu-Atome im Kristallgitter für Ni_7Cu:

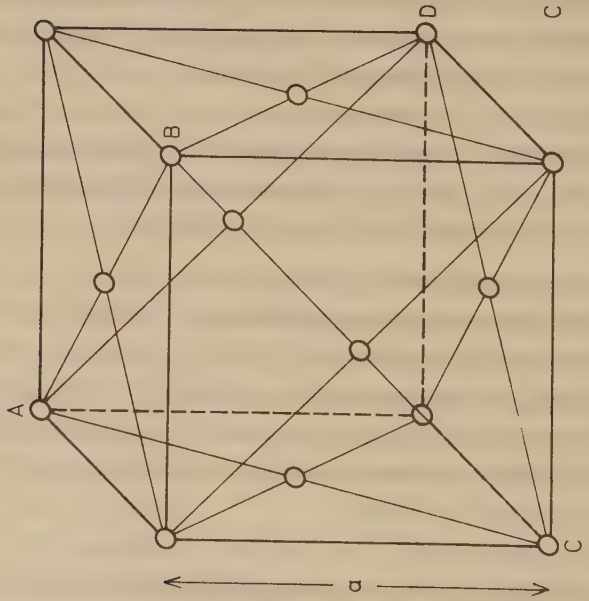
Dem kubisch-flächenzentrierten Gitter der Ni-Cu-Mischkristallreihe werden insgesamt 4 Atome pro Gitterzelle zugeordnet. Die Zahl 4 erhält man wie folgt (Bild 28a): 8 Atome in den 8 Ecken des Elementarwürfels, geteilt durch 8, da jeweils 1 Atom 8 benachbarten Elementarwürfeln gemeinsam ist, ergibt 1; 6 Atome in den Schwerpunkten der 6 Würfelbegrenzungsflächen, geteilt durch 2, da 1 Atom 2 benachbarten Elementarwürfeln gemeinsam ist, ergibt 3.

Also 8/8 + 6/2 = 1 + 3 = 4.

Das bedeutet, daß für die Zusammensetzung Ni_7Cu anteilmäßig mit 1/2 Cu-Atom pro Gitterzelle (4/(7+1) = 1/2) gerechnet werden muß. Der Wert 1/2 wird erhalten einmal aus 1/2 und zum anderen aus 4/8; das entspricht im ersten Fall der Lage von 1 Cu-Atom im Schwerpunkt einer der 6 Würfelbegrenzungsflächen und im letzten Fall der Lage von 4 Cu-Atomen verteilt auf die 8 Ecken des Elementarwürfels.



28b



28a

Bild 28 a. Kubisch flächenzentriertes Kristallgitter

Bild 28 b. Regulärer Tetraeder

Die Flächenlage des Cu-Atoms ergibt sich in jedem Fall als asymmetrisch. Dagegen erhält man für die Eckenlage der 4 Cu-Atome (siehe Eckpunkte A, B, C, D im Bild 28 a) ein weitgehend symmetrisches Gebilde, das man (in der Kristallographie als Sonderfall der trigonalen Pyramide) als regulären Tetraeder (Bild 28 b) bezeichnet. Die 6 gleichlangen Kanten ($a \cdot \sqrt{2}$) sind Flächendiagonalen aus den 6 Würfelbegrenzungsflächen. Die letztgenannte Lage der Cu-Atome im Kristallgitter erscheint auf Grund der vorhandenen Symmetrie als naheliegender.

Zu Nr. 8 (Seite 66)

Die Gesamtmasse M_o aller Legierungsanteile (Ni- und Cu-reiche) einer Probe beträgt 11,1 (Seite 62, Maßeinheit in cm zur Bezugnahme auf die Legierungsanteile der Konzentrationsspektren). Die Masse M der Ni-reichen Legierungsanteile beträgt bei der ungesinterten Probe (nur reines Ni vorhanden!) $11,1 \cdot 0,85 \approx 9,45$ entsprechend der Zusammensetzung von Ni(85)/Cu(15) der Pulvermischung.
Im Verlaufe der Sinterung (z. B. K_{86}-K_{90}) nimmt M kontinuierlich von 9,1 auf 5,4 ab. Daraus ergibt sich, daß zwar derjenige Anteil des Cu, der zum Aufbau Ni-reicher Legierungen verbraucht wird, den M-Wert entsprechend erhöht, aber gleichzeitig erhebliche Mengen Ni zur Bildung von Legierungen mit durchschnittlich mehr als 15 Gew.% Cu gebunden werden und somit pauschal zu einer Abnahme von M führen. Der M-Wert 5,8 für ein fortgeschrittenes Sinterstadium (K_{95}), der ungefähr eine Halbierung von $M_o = 11,1$ bedeutet, steht in Übereinstimmung mit dem Aussehen des Konzentrationsspektrums, das in etwa als die linke Hälfte einer Gaußverteilung um die Endkonzentration angesehen werden kann.
Der Anstieg der Masse M von 9,0 auf 9,5 in der Reihe der Konzentrationsspektren K_{96} bis K_{100} zeigt, daß für große d(Cu)

1. im Anfangsstadium der Sinterung (K_{96}) ein Defizit der Gesamtmenge M der Ni-reichen Legierungen im Vergleich zu M für die ungesinterte Probe (siehe oben) von 9,45 - 9,0 = 0,45 oder ca. 5 % von 9,45 erhalten wird, d. h. mengenmäßig mehr Ni zum Aufbau von Legierungen mit mehr als 15 % Cu verbraucht wurde als Cu zur Bildung Ni-reicher Legierungen (< 15 % Cu) gebunden wurde,
2. im Frühstadium der Sinterung (K_{97}, K_{98}) sich die nach der vorgenannten Nr. 1 zu vergleichenden Mengen von Ni und Cu praktisch die Waage halten (Diffusionsgleichgewicht).

Eine qualitative Aussage über das Aussehen der jeweiligen Konzentrationsspektren mit sämtlichen Legierungsanteilen (Ni- und Cu-reiche) einer Sinterprobe im Vergleich zu einer Gaußverteilung (spiegelsymmetrische Lage der Legierungsanteile in bezug auf die Endkonzentration!) kann leicht erhalten werden: $M - m_8$ und $M_o - M$ sind die Gesamtmassen der Legierungsanteile, die im Konzentrationsspektrum links bzw. rechts von der Endkonzentration (m_8) entsprechend den Cu-Gehalten < 15 Gew. bzw. > 15 Gew.% liegen.
Bei niedrigen bis mittleren Sintergraden überwiegt erwartungsgemäß der Anteil der Ni-reichen Legierungen ($M - m_8$), während bei Annäherung an das Endstadium der Sinterung der Anteil der Cu-reicheren Legierungen (Cu-Gehalt > 15 Gew.%) ein deutliches Übergewicht hat.
Zu dem gleichen Ergebnis führt eine diesbezügliche Auswertung der Konzentrationsspektren von K. Torkar und H. Götz[4].

5.14 Definition des Eigenschaftswertes E^* aus den Konzentrationsspektren

Mit der Kenntnis der Konzentrationsspektren (oder wesentlichen Ausschnitten) von Sinterproben ist die Möglichkeit gegeben, brauchbare Eigenschaftswerte, mit denen sich auch eine reelle Vorstellung über den dadurch gegebenen Aussagegehalt verbindet, zu erhalten. Der Verwendung des Wertes der prozentualen Anreicherung der Endkonzentration, der bei ähnlichen Untersuchungen zuweilen herangezogen wird, oder des Wertes des prozentualen Abbaues der Ausgangskomponenten (im vorliegenden Fall zweckmäßigerweise das Ni) dürfte auf Grund der Vielfalt der in einem Konzentrationsspektrum summarisch gespeicherten, sinterkinetischen Einzelinformationen demgegenüber nur eine unvollständige Aussagequalität hinsichtlich des Sinterzustandes zukommen. Diese Vermutung wird allein dadurch schon verdeutlicht, daß sich aus den Bildern 21 - 27 zahlreiche Konzentrationsspektren finden lassen, die jeweils gleiche prozentuale Anteile der Endkonzentration aufweisen, aber hinsichtlich ihres Aussehens eben doch verschieden sind.

Als geeigneter Eigenschaftswert für eine hinreichende quantitative Einstufung eines Sinterzustandes wird jedoch die durchschnittliche Cu-Konzentration C(Cu) der Summe der Ni-reichen Legierungsanteile mit der Gesamtmasse M angesehen (Seite 66). C(Cu) in Gew.% erhält man aus

$$\frac{m_1 \cdot C_1 + m_2 \cdot C_2 + \ldots m_8 \cdot C_8}{m_1 + m_2 + \ldots + m_8} = \frac{\sum_{n=1}^{8} m_n \cdot C_n}{M} \qquad (31)$$

mit $C_1 = 1\ \%$, $C_2 = 3\ \%$, ..., $C_8 = 15\ \%$ (Seite 46)

und $M = \sum_{n=1}^{8} m_n$ (Seite 49).

Der Eigenschaftswert C(Cu) wird im Folgenden mit E^* bezeichnet.

5.15 Bestimmung der pauschalen Aktivierungsenergie des Homogenisierungsprozesses aus den Sinterisothermen $(E^*)_T = g(T)$

Die logarithmische Auftragung von E^* und der Sinterzeit t ergibt für alle Pulverproben jeweils eine Schar weitgehend paralleler Geraden (siehe Bild 29 - 35; Bild 30 - 35 im Anhang).

Die römische Ziffer in der rechten oberen Ecke der Diagramme nimmt bezug auf die Pulvermischung.

Eine stärkere Streuung der Wertepaare E^*, t wird lediglich bei der höchsten verwendeten Sintertemperatur (1000° C) bei längeren Sinterzeiten (ab etwa 100 min) beobachtet.

Der untere und der obere Grenzwert für E^* sind gegeben durch die Beziehungen (siehe Gl. 31)

$m_1 = M$
$m_2, \ldots, m_8 = 0$ $\qquad \frac{M \cdot C_1}{M} = \underline{1\ \text{Gew.\%}}$,

$m_8 = M$
$m_1, \ldots, m_7 = 0$ $\qquad \frac{M \cdot C_8}{M} = \underline{15\ \text{Gew.\%}}$

(Endkonzentration).

Die Exponenten a der Kurven $E^*(t) = t^a$ für T = const und ihre Mittelwerte $\bar{a}$ wurden für die Proben I - VII aus den entsprechenden Kurven von Bild 29 - 35 bestimmt und sind in Tafel 4 zusammengestellt.

Aus Sinterversuchen mit Metalldrähten wurden von J. G. R. Rockland[12)] für die

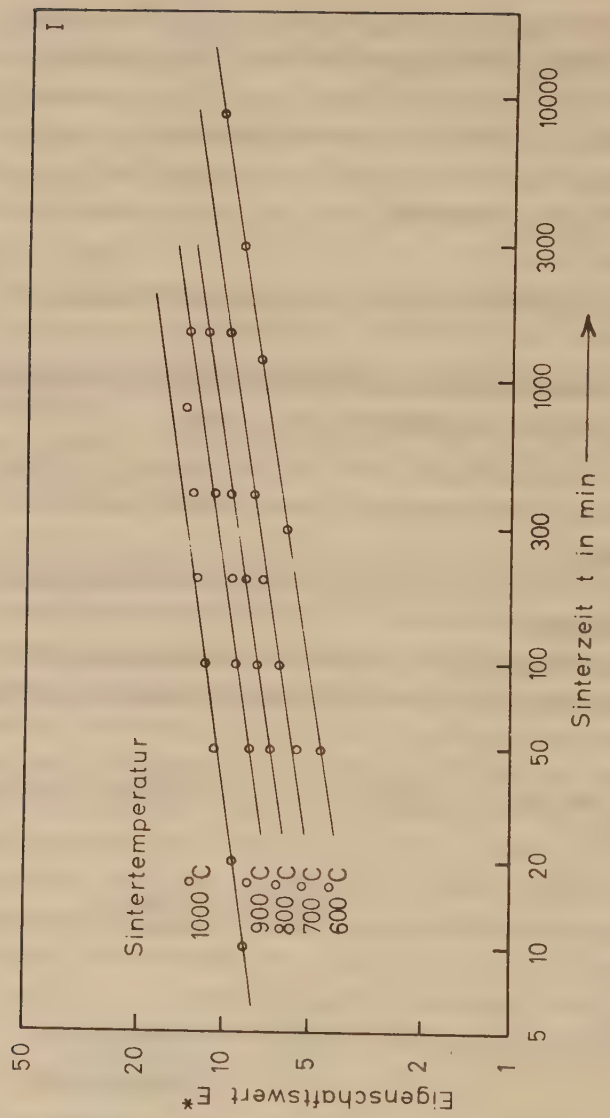


Bild 29. Sinterisothermen (Eigenschaftswert E*) für die Probe I (mittlere Korngröße von Cu: 48 μm) in doppelt-logarithmischer Auftragung

Tafel 4: Exponenten a der Kurven $E^*(t) = t^a$
und ihre Mittelwerte $\bar{a}$ für die einzelnen Proben

Probe Nr.	Sintertemperatur 600° C	700° C	800° C	900° C	1000° C	$\bar{a}$
I	0,157	0,156	0,154	0,148	0,148	0,153
II	0,187	0,185	0,189	0,183	0,175	0,184
III	0,205	0,208	0,205	0,197	0,200	0,203
IV	0,218	0,220	0,221	0,218	0,215	0,219
V	-	0,243	0,249	0,251	0,241	0,246
VI	-	0,267	0,276	0,271	0,261	0,269
VII	-	0,228	0,236	0,241	0,237	0,236

halben Breiten x der Schweißstellen bei Vorliegen von Volumen-, Korngrenzen- und Oberflächendiffusion die Beziehungen $x^5 \sim a^2 \cdot t$, $x^6 \sim a^2 \cdot t$ und $x^7 \sim a^3 \cdot t$ (mit a = Drahtradius) abgeleitet. Unter der Voraussetzung, daß man den x-Wert und den Eigenschaftswert E^* als äquivalente Größen betrachtet, erhält man für die Exponenten a' der o. g. Beziehungen $x = f(a) \cdot t^{a'}$ Werte zwischen 0,14 und 0,20. Die in vorliegender Arbeit ermittelten Werte der Exponenten (a bzw. $\bar{a}$) sind mit diesen Werten durchaus vergleichbar.

Die logarithmische Auftragung der Exponenten a und der mittleren Korndurchmesser d der Cu-Komponente (Bild 36) ergibt für jede Sintertemperatur in der Regel zwei Teilkurven (A_1/B_1, A_2/B_2, ...).

Die Kurven A_1, A_2, ..., A_5 stellen mit guter Näherung Geraden dar. Aus den Steigungen der Geraden ergeben sich für die Proben I - V (entsprechend den Cu-Teilchengrößen von 48 - 120 μm) die Exponenten Z der Kurven $a(d) = d^Z$; sie sind in Tafel 5 zusammengestellt.

Als Mittelwert erhält man $\bar{Z} = 0,51$. Das bedeutet, daß sich die Funktion $E^*(t) = t^a$ im Bereich der Cu-Teilchengrößen von 48 - 120 μm und Sintertemperaturen von 600 - 1000° C durch die Beziehung

$$E^*(t) = t^{C \cdot \sqrt{d}} \qquad (32)$$

mit C = const darstellen läßt.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für den Homogenisierungsvorgang der Legierungsbildung - gemessen an der Änderung der Eigenschaft E^* - wurde das gleiche Verfahren zur Auswertung der Sinterisothermen herangezogen wie in Ziff. 5.12 (Steigungen der Sekanten in den lnt/(1/T)-Diagrammen).
Die hierbei erhaltenen Werte der Aktivierungsenergien sind in Tafel 6 für die Proben I - VII zusammengestellt. Q gibt dabei die mittlere Aktivierungsenergie für jede Probe bezogen auf das Temperaturintervall von 600 - 1000° C an.

Bild 37 zeigt die graphische Darstellung der Tafel 6 (ohne $\bar{Q}$).
Eine eingehende Diskussion der erhaltenen temperaturabhängigen Aktivierungsenergien in Verbindung mit den äquivalenten Ergebnissen der Ziff. 5.12 (siehe Tafel 3 und Bild 15) soll im nächsten Abschnitt erfolgen.

In einer Reihe von Fällen wurden für einige Proben die Aktivierungsenergien durch

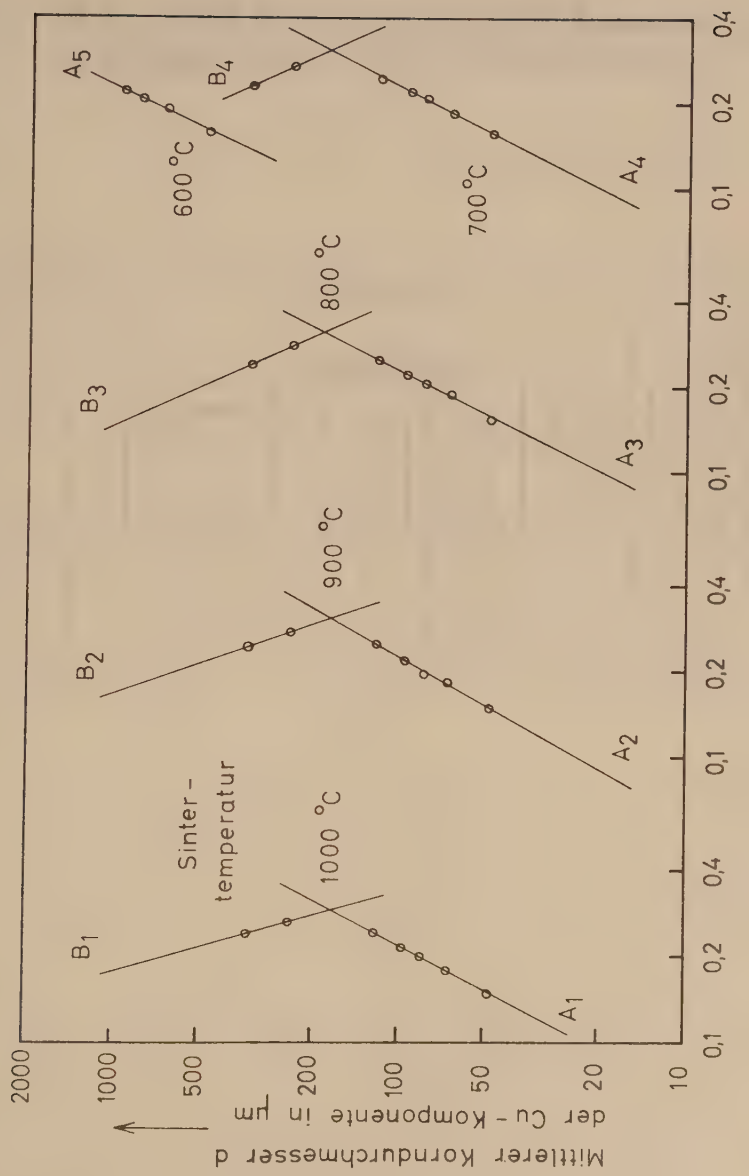


Bild 36. Graphische Darstellung der Tafel 4

Tafel 5: Exponenten Z der Kurven $a(d) = d^Z$ für die Proben I - V bei verschiedenen Sintertemperaturen und ihr Mittelwert $\bar{Z}$

Probe Nr.	Sintertemperatur					$\bar{Z}$
	600° C	700° C	800° C	900° C	1000° C	
I - V	0,470	0,505	0,502	0,560	0,518	0,51

Tafel 6: Aktivierungsenergien in kcal für 4 interpolierte Sintertemperaturen und Mittelwert $\bar{Q}$

Sinter-temperatur	Probe Nr.						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
650° C	23,8	16,8	16,1	15,5	-	-	-
750° C	23,6	21,7	18,8	15,8	21,5	28,6	37,3
850° C	24,1	27,6	33,8	38,1	41,2	42,4	42,9
950° C	52,7	56,6	56,8	52,6	48,7	46,2	43,8
$\bar{Q}$	31,1	30,7	31,4	30,5	-	-	-

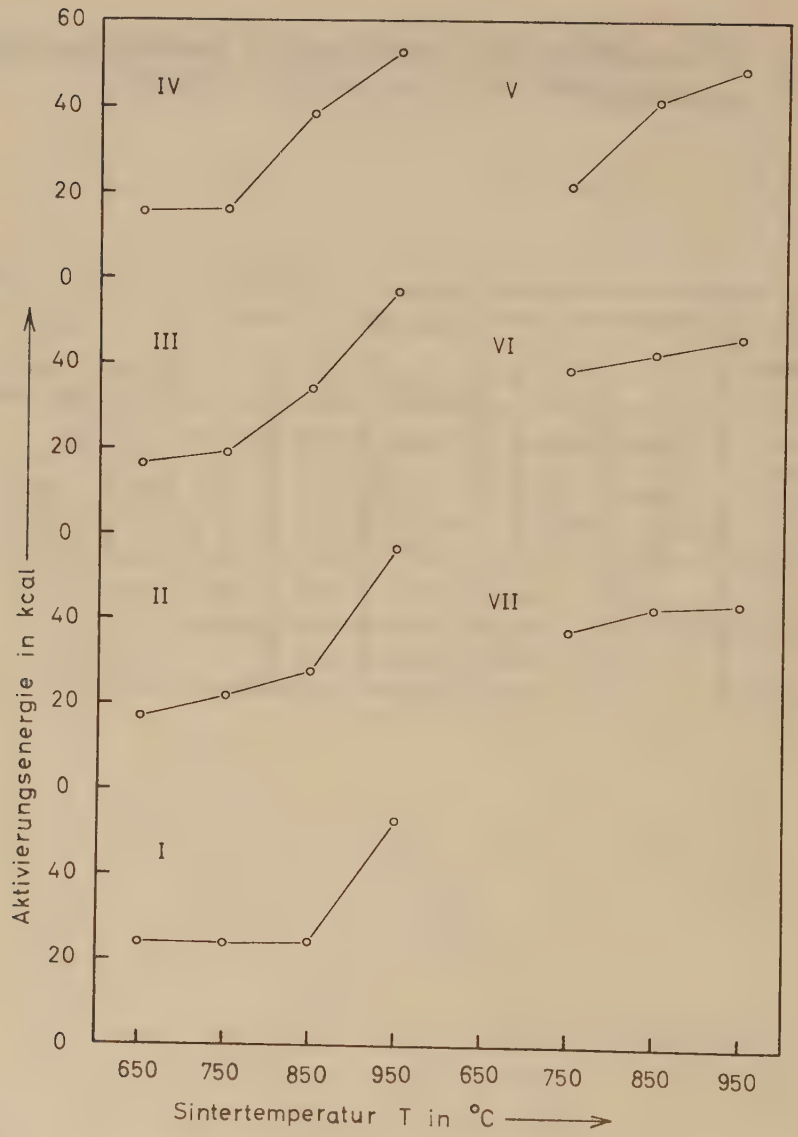


Bild 37. Graphische Darstellung der Tafel 6 für die Proben I - VII entsprechend der mittleren Korngröße von Cu von 48 bis 355 μm

direkten Vergleich der Konzentrationsspektren wie folgt ermittelt:

Die Konzentrationsspektren zweier Sinterkörper ein und derselben Pulvermischung, die bei der Temperatur T_1 t_1 min bzw. bei der Temperatur T_2 t_2 min gesintert wurden, erweisen sich als deckungsgleich (gleicher Homogenisierungsgrad!).
Aus den Gleichungen 22 bzw. 22 a (Seite 34) ergibt sich für die graphische Ermittlung der Aktivierungsenergie die Beziehung

$$\frac{Q}{R} = \frac{\Delta \ln t}{\Delta (1/T)} \qquad (33) ,$$

die sich bei Verwendung von lediglich zwei Wertepaaren T_1, t_1 und T_2, t_2 auf die Form

$$\frac{Q}{R} = \frac{\ln t_1 - \ln t_2}{1/T_1 - 1/T_2} \qquad (34)$$

vereinfacht.
Die hierbei erhaltene Aktivierungsenergie bezieht sich dann auf die interpolierte Sintertemperatur $(T_1 + T_2)/2$.

Die auf diese Art ermittelten Aktivierungsenergien sind in Tafel 7 zusammengestellt. Die erhaltenen Werte liegen durchaus im Rahmen der vergleichbaren Werte von Tafel 6 bzw. Tafel 3.

5.16 Zerlegung der pauschalen Aktivierungsenergie in Anteile der Aktivierungsenergien verschiedener Diffusionsarten

Der Vergleich der Tafeln 3 und 6 zeigt, daß der Gang der interpolierten pauschalen Aktivierungsenergien nach Sintertemperatur und Teilchengröße der Cu-Komponente etwa der gleiche ist. Ins Auge fallend sind dabei in erster Linie folgende Ergebnisse:

1. die Aktivierungsenergien Q erhöhen sich für jede Pulverprobe mit steigender Sintertemperatur;
2. für die Probe I ist Q im Bereich der Sintertemperaturen von 600 bis 900° C weitgehend konstant ($\sim$ 23 kcal aus Tafel 3 und $\sim$ 24 kcal aus Tafel 6);
3. die Q-Werte streben mit steigender Sintertemperatur und zunehmender Teilchengröße der Cu-Komponente einem Grenzwert zu ($\sim$ 45 kcal aus Tafel 3 und $\sim$ 44 kcal aus Tafel 6);

Tafel 7: Aktivierungsenergien in kcal für 4 interpolierte Sintertemperaturen (direkter Vergleich der Konzentrationsspektren auf Deckungsgleichheit!)

Sinter-temperatur	Probe Nr.						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
650° C	-	18,6	-	-	-	-	-
750° C	-	23,4	-	14,5	-	27,8	-
850° C	-	-	34,7	-	-	-	-
950° C	-	-	-	-	48,8	-	-

4. für die interpolierte Sintertemperatur 750° C durchläuft Q ein relatives Minimum ($\sim$ 16 kcal), für die Sintertemperatur 950° C wird ein schwaches relatives Maximum von Q (Tafel 6) erhalten;
5. die auf das Intervall der Sintertemperaturen von 600 bis 1000° C bezogenen Mittelwerte $\bar{Q}$ sind für mehrere Pulverproben nahezu gleich, sie liegen bei $\sim$ 32 kcal (Tafel 3, Probe I - VI) bzw. $\sim$ 31 kcal (Tafel 6, Probe I - IV).

Ziel dieses Abschnittes ist die Gewinnung von prozentualen Beiträgen verschiedener Diffusionsarten zu den ermittelten pauschalen Aktivierungsenergien.
Die Tatsache, daß Aktivierungsenergien erhalten wurden, die mit der Sintertemperatur und der Teilchengröße der Cu-Komponente merklich variieren, spricht für die Annahme verschiedener und in der Regel gleichzeitig nebeneinander vorkommender Diffusionsarten. Demgegenüber würde es wesentlich schwieriger sein, eine sinnvolle Erklärung für ggf. erhaltene Aktivierungsenergien zu finden, die in einem größeren Sintertemperaturbereich für verschiedene Pulverproben jeweils konstant wären.
Ein derartiges Versuchsresultat würde dann zu einer der nachstehenden Folgerungen zwingen:

1. Der Materietransport erfolgt unabhängig von der Sintertemperatur nur auf ein und dieselbe Art (eine einzige Diffusionsart).
2. Es sind verschiedene Diffusionsarten nebeneinander möglich, jedoch bleibt das Verhältnis ihrer prozentualen Beiträge zur Aktivierungsenergie, unabhängig von der Sintertemperatur, konstant.
3. Die prozentualen Beiträge verschiedener vorkommender Diffusionsarten zur Aktivierungsenergie ändern sich mit der Sintertemperatur, jedoch derart, daß ihre Summe (pauschale Aktivierungsenergie) konstant bleibt.

Zu 1. Wäre eventuell denkbar für den Fall idealisierter Versuchsbedingungen, z.B. Diffusionsuntersuchung beim Sintern zweier aneinander gepreßter Einkristallscheiben; der Homogenisierungsprozeß kann hierbei allein auf dem Wege der Gitterdiffusion erfolgen, vorausgesetzt, daß praktisch nur die Diffusion der einen Komponente betrachtet zu werden braucht (Größenordnungsunterschied zwischen den beiden Diffusionsgeschwindigkeiten!).

Zu 2. Ist äußerst unwahrscheinlich, da die funktionale Abhängigkeit der Diffusionskonstanten - abgesehen von wenigen Ausnahmefällen - für verschiedene Diffusionsar-

ten nicht die gleiche sein wird.

Zu 3. Erscheint vollkommen ausgeschlossen, da für eine derartige einengende sinterkinetische Randbedingung kaum eine befriedigende physikalische Erklärung gefunden werden kann.

Für die Zerlegung der pauschalen Aktivierungsenergien werden folgende möglichen Diffusionsarten in Betracht gezogen (entsprechende Abkürzungen in Klammern):

Oberflächenwanderung von Cu über Ni (OW),
Korngrenzendiffusion von Cu in Ni (K),
Oberflächendiffusion von Cu in Ni (O),
Volumendiffusion von Cu in Ni (VCu),
Volumenselbstdiffusion von Cu (VSCu),
Volumendiffusion von Ni in Cu (VNi),
Volumenselbstdiffusion von Ni (VSNi).

Die Oberflächenwanderung, Korngrenzendiffusion und Oberflächendiffusion des Ni über Cu können (ohne Ergebnisbeeinflussung) unberücksichtigt bleiben, da eine einfache Abschätzung der relativen Oberflächen der beiden Pulverkomponenten (aus Teilchengröße und -geometrie) das mittlere Oberflächenverhältnis Cu : Ni = 130 : 1 (aus 25 : 1 für den kleinsten und 235 : 1 für den größten Teilchendurchmesser der Cu-Komponente) ergibt.

Als Aktivierungsenergien für die vorgenannten Diffusionsarten werden folgende Werte zugrunde gelegt:

$Q_{OW} = 7$ kcal, $Q_{VCu} = 35$ kcal,

$Q_{K} = 24$ kcal, $Q_{VSCu} = 56$ kcal,

$Q_{O} = 27$ kcal, $Q_{VNi} = 58$ kcal,

$Q_{VSNi} = 69$ kcal.

Die angegebenen Werte der Aktivierungsenergien sind aus einschlägigen Arbeiten entnommen, deren Resultate sowohl auf Modellversuchen als auch auf theoretischen Überlegungen basieren. Einige dieser Werte werden heute in Fachkreisen allgemein anerkannt; zum Teil wurden Mittelwerte gebildet, wenn die Ergebnisse verschiedener

Autoren etwas voneinander abwichen. In erster Linie wurden die Ergebnisse nachstehender Autoren herangezogen: K. Torkar und H. Neuhold[13], G. C. Kuczynski[14], J. H. Dedrick und A. Gerds[15], O. D. Sherby und M. T. Simnad[16] und M. Tikkanen[17].

Die unbekannten prozentualen Beiträge der vorgenannten Diffusionsarten zur Gesamtaktivierungsenergie werden im weiteren wie folgt bezeichnet:

OW:	a;	VCu:	d_1;
K:	b;	VSCu:	d_2;
O:	c;	VNi:	e_1;
		VSNi:	e_2.

Somit ergibt sich für jeden Wert Q aus der Tafel 6, die der beabsichtigten Zerlegung der Aktivierungsenergien zugrunde liegen soll, folgende Beziehung:

$$Q = \frac{1}{100}\,(a \cdot Q_{OW} + b \cdot Q_K + c \cdot Q_O + d_1 \cdot Q_{VCu} + d_2 \cdot Q_{VSCu} + e_1 \cdot Q_{VNi} + e_2 \cdot Q_{VSNi}) \qquad (35)$$

Nach den Ergebnissen der vorstehenden Abschnitte ist der für den Homogenisierungsvorgang notwendige Materietransport in erster Linie gegeben durch das Abwandern des Cu von den Cu-Körnern über deren relativ zahlreichen Kontaktstellen mit den sie umgebenden Ni-Teilchen (Löcherbildung!). Man hat es also bei der gewählten geometrischen Verteilung der Masse der beiden Komponenten Ni und Cu weitgehendst mit einer Diffusion im Bereich der Ni-Teilchen zu tun.
Den Materietransport wird man am zweckmäßigsten als auf den nachstehenden drei Wegen erfolgend betrachten:

1. das Wandern der Cu-Atome auf der Ni-Oberfläche (Oberflächenwanderung -OW-) und im Oberflächenraum (einige Atomlagen tief) der Ni-Teilchen (Oberflächendiffusion -O-);
2. Eindiffundieren der Cu-Atome von der Oberfläche der Ni-Teilchen in das Innere (Volumendiffusion -VCu-; entlang der Korngrenzen: Korngrenzendiffusion -K-);
3. Eindiffundieren der Ni-Atome in die Cu-reiche Oberflächenschicht der Ni-Teilchen (Volumendiffusion -VNi-).

Das im Anfangsstadium der Sinterung auf dem Wege der Oberflächenwanderung die Oberfläche der Ni-Teilchen erreichende Cu wird fast ausschließlich durch Korngrenzendiffusion verbraucht werden, und zwar bis zu einem Zeitpunkt, da dieser Transportweg durch zunehmende Rekristallisation (siehe Seite 70) mehr oder weniger blokkiert sein wird.

Das bedeutet nun für die Ermittlung der prozentualen Anteile der Aktivierungsenergien von Oberflächenwanderung (OW) und Korngrenzendiffusion (K) des Cu:

Die Oberflächenwanderung und die Korngrenzendiffusion erfolgen - auf jeweils ein bestimmtes diffundierendes Cu-Atom bezogen - zeitlich nacheinander; die Materiezufuhr für die Korngrenzendiffusion ist identisch mit der durch die Oberflächenwanderung erzielten. Daraus ergibt sich, daß die prozentualen Anteile der beiden Diffusionsarten und damit die prozentualen Beiträge ihrer Aktivierungsenergien zur pauschalen Aktivierungsenergie gleich sein werden, d. h. für die Koeffizienten a und b aus Gl. 35 gilt:

$$a = b \qquad (36).$$

Das notwendige und alleinige Materiereservoir für die Volumendiffusion des Cu in das Innere der Ni-Teilchen stellen die im Oberflächenraum (nach der vorstehenden Ziff. 1) wandernden Cu-Atome dar. Je nach dem Grad der Homogenisierung und der somit erzielten Anreicherung von Cu im Oberflächenraum und den darunter liegenden Bereichen (erfolgte Legierungsbildung!) der Ni-Teilchen wären neben der reinen Volumendiffusion von Cu in Ni (VCu) hierbei auch die Volumendiffusion von Cu in Ni/Cu-Legierungen von wechselnder prozentualer Zusammensetzung zu berücksichtigen.

Um jedoch die folgenden Berechnungen nicht unnötig zu verkomplizieren, soll eine als zulässig erachtete Pauschalberücksichtigung des Einflusses der beiden letztgenannten Volumendiffusionsarten vorgenommen werden:

Die Pulvermischungen setzen sich zu 85 Gew.% aus Ni und zu 15 Gew.% aus Cu zusammen. Man wird also näherungsweise annehmen können, daß über das gesamte Pulversystem gemittelt die Volumendiffusion des Cu - entsprechend dem vorgenannten Masseverhältnis der beiden Komponenten - zu 85 % eine Volumenfremddiffusion (VCu) und zu 15 % eine Volumenselbstdiffusion (VSCu) sein wird.

Die analogen Überlegungen für die Volumendiffusion des Ni führen zu der Näherung, daß zu 15 % eine Volumenfremddiffusion (VNi) und zu 85 % eine Volumenselbstdiffusion (VSNi) gegeben sein wird.

Damit ergeben sich für die prozentualen Beiträge der betreffenden Aktivierungsenergien zur pauschalen Aktivierungsenergie (Koeffizienten d_1, d_2, e_1, e_2) folgende Beziehungen:

$$d_1 : d_2 = 85 : 15 \tag{37}$$

$$e_1 : e_2 = 15 : 85 \tag{38}$$

Aufgrund des materiebedingten Zusammenhanges von Oberflächendiffusion und Volumendiffusion des Cu, wonach die Volumendiffusion gerade nur in dem Maße gegeben sein wird, wie die Materiezufuhr auf dem Wege der Oberflächendiffusion gewährleistet ist, besteht zwischen den Koeffizienten c, d_1 und d_2 folgende Beziehung:

$$c = d_1 + d_2 \tag{39}$$

Mit der Beziehung

$$a + b + c + d_1 + d_2 + e_1 + e_2 = 100 \tag{40}$$

daß nämlich die prozentualen Anteile der betrachteten Diffusionsarten als Summe 100 % ergeben müssen, stehen für die Ermittlung von sieben Unbekannten sechs Gleichungen zur Verfügung:

I. $$Q = \frac{1}{100}(a \cdot Q_{OW} + b \cdot Q_K + c \cdot Q_O + d_1 \cdot Q_{VCu} + d_2 \cdot Q_{VSCu} + e_1 \cdot Q_{VNi} + e_2 \cdot Q_{VSNi});$$

II. $a = b;$

III. $d_1 : d_2 = 85 : 15;$

IV. $e_1 : e_2 = 15 : 85;$ (41/46)

V. $c = d_1 + d_2;$

VI. $a + b + c + d_1 + d_2 + e_1 + e_2 = 100.$

Die Berechnung der Koeffizienten erweist sich jedoch insofern als unproblematisch, als man aus der Kenntnis des Wertes Q der pauschalen Aktivierungsenergie und der betreffenden interpolierten Sintertemperatur in der Regel entweder den Anteil der Volumendiffusion des Ni oder denjenigen der Korngrenzendiffusion in Verbindung mit

der Oberflächenwanderung vernachlässigen kann bzw. muß, damit die obigen Gleichungen erfüllt werden können.

Damit hat nun zwei reduzierte Gleichungssysteme wahlweise zur Verfügung:

I.' $Q = \frac{1}{100}(a \cdot Q_{OW} + b \cdot Q_K + c \cdot Q_O + d_1 \cdot Q_{VCu} + d_2 \cdot Q_{VSCu})$;

II.' $a = b$;

III.' $d_1 : d_2 = 85 : 15$;

IV.' $c = d_1 + d_2$;

V.' $a + b + c + d_1 + d_2 = 100$;

und

I." $Q = \frac{1}{100}(c \cdot Q_O + d_1 \cdot Q_{VCu} + d_2 \cdot Q_{VSCu} + e_1 \cdot Q_{VNi} + e_2 \cdot Q_{VSNi})$;

II." $d_1 : d_2 = 85 : 15$;

III." $e_1 : e_2 = 15 : 85$;

IV." $c = d_1 + d_2$;

V." $c + d_1 + d_2 + e_1 + e_2 = 100$.

Auf eine Darstellung dieser Rechnungen, die sich durch schematisches Eliminieren der gesuchten Koeffizienten sehr einfach und wenig zeitraubend gestalten, wurde verzichtet.

Die erhaltenen Resultate sind in der Tafel 8 zusammengestellt. Die Kontinuität in der Änderung der Werte der Koeffizienten spricht für die Brauchbarkeit der gewählten Zerlegungsmethode.

Die wahlweise Heranziehung der Koeffizientengruppen a, b, c, d_1, d_2 und c, d_1, d_2, e_1, e_2 erfolgt je nach dem Trend des Koeffizientenpaares a, b (Zu- oder Abnahme der Werte, siehe z. B. Tafel 8, letzte und vorletzte Zeile, Hauptspalte 750° C).

Die Ergebnisse der Tafel 8 sind in Bild 38 graphisch dargestellt: Die Rechtecke geben nach Maßgabe der Bildlegende die einzelnen Beiträge der Diffusionsarten OW, K, O, VCu, VSCu, VNi, VSNi zur Gesamtaktivierungsenergie. Die Länge der Basis (Abszisse) eines Rechtecks ist gegeben durch den Wert des prozentualen Beitrags

Tafel 8: Prozentuale Beiträge der Aktivierungsenergien verschiedener Diffusionsarten zur pauschalen Aktivierungsenergie Q

Probe Nr.	Sintertemperaturen (interpoliert)													
	650° C							750° C						
	a	b	c	d_1	d_2	e_1	e_2	a	b	c	d_1	d_2	e_1	e_2
I	26	26	24	21	3			26	26	24	21	3		
II	46	46	4	3	1			32	32	18	15	3		
III	48	48	2	2	-			40	40	10	8	2		
IV	50	50	-	-	-			49	49	1	1	-		
V								32	32	18	15	3		
VI								10	10	40	34	6		
VII										43	37	6	2	12
	850° C							950° C						
	a	b	d	d_1	d_2	e_1	e_2	a	b	c	d_1	d_2	e_1	e_2
I	25	25	25	21	4					21	18	3	9	49
II	14	14	36	31	5					15	13	2	11	59
III			48	41	7	1	3			15	13	2	11	59
IV			42	36	6	2	14			21	18	3	9	49
V			37	31	6	4	22			27	23	4	7	39
VI			36	31	5	4	24			30	25	5	6	34
VII			35	30	5	5	25			34	29	5	5	27

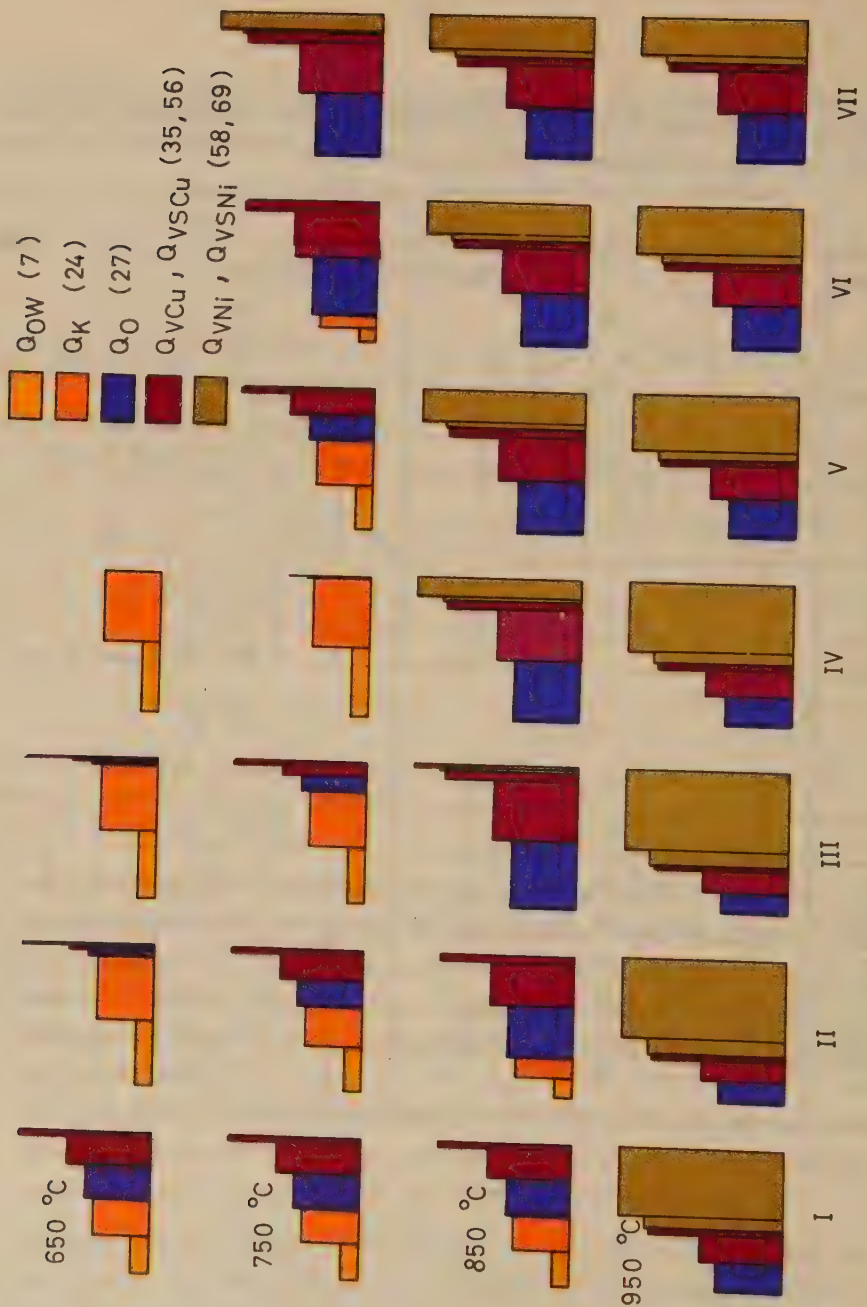


Bild 38. Darstellung der prozentualen Zusammensetzung der pauschalen Aktivierungsenergie Q (Tafel 6 u. 8) aus den Aktivierungsenergien verschiedener Diffusionsarten

(nach Tafel 8) und seine Höhe durch den Wert der betreffenden Aktivierungsenergie. Die Rechteckfläche ist somit ein Maß für den Energiebeitrag einer Diffusionsart zur pauschalen Aktivierungsenergie.

In Tafel 9 sind die prozentualen Beiträge a, b, c einerseits und d_1, d_2, e_1, e_2 (oder abgekürzt d + e) andererseits - entsprechend einer Zusammenfassung der Diffusionsarten OW, K, O und VCu, VSCu, VNi, VSNi zu zwei Gruppen - als Summen dargestellt. In der letzten Zeile sind die über die Pulverproben I - VII gemittelten Werte ($\overline{a + b + c}$, $\overline{d + e}$) angegeben.
Bild 39, 40 und 41 zeigen die graphische Darstellung der Tafel 9.

Ergebnisse und Diskussion:

1. Der Korngrenzendiffusion in Verbindung mit der Oberflächenwanderung kommt bei den interpolierten Sintertemperaturen 650° C (i.p.) und 750° C (i.p.) eine maßgebliche Bedeutung zu.

2. Der Anteil der Korngrenzendiffusion steigt bei 650° C (i.p.) und 750° C (i.p.) mit zunehmender Teilchengröße der Cu-Komponente (Pulverprobe IV) auf 50 bzw. 49 %; d. h. der Homogenisierungsprozeß wird in diesem Fall ausschließlich durch die Korngrenzendiffusion getragen, da der Beitrag der Oberflächenwanderung als Diffusionsart des reinen Materietransportes ohne Diffusionswirkung hierbei nicht zu berücksichtigen ist.
Die Zunahme des Anteils der Korngrenzendiffusion erklärt sich aus der Abnahme des Wertes Z_K/Z (Z_K: Zahl der Ni-Teilchen, die Kontakt mit einem Cu-Teilchen haben; Z: Zahl der Ni-Teilchen; siehe Seite 68) mit zunehmender Größe der Cu-Teilchen wie folgt: Die Durchschnittslage eines Ni-Teilchens im Einwirkungsbereich eines Cu-Teilchens (Durchmesser D, siehe Seite 67) ist gegeben durch die Lage der Oberfläche der Kugel mit dem Durchmesser

$$D' = d(Cu) \cdot \sqrt[3]{1 + \frac{85}{30\varrho}} \qquad (49).$$

Die eine Hälfte der Ni-Teilchen liegt also zwischen zwei konzentrischen Kugeloberflächen mit den Durchmessern d(Cu) und D' und die andere Hälfte zwischen den zwei Kugeloberflächen mit den Durchmessern D' und D.
Jedes Ni-Teilchen, das mit seinem Mittelpunkt auf der der Kugeloberfläche mit dem

Tafel 9: Prozentuale Beiträge der Aktivierungsenergien der zu zwei Gruppen zusammengefaßten Diffusionsarten (OW+K+O/VCu+VSCu+VNi+VSNi) zur pauschalen Aktivierungsenergie Q und Mittelwerte (letzte Zeile)

Probe Nr.	Sintertemperatur (interpoliert) 650° C		750° C		850° C		950° C	
	a+b+c	d+e	a+b+c	d+e	a+b+c	d+e	a+b+c	d+e
I	76	24	76	24	75	25	21	79
II	96	4	82	18	64	36	15	85
III	98	2	90	10	48	52	15	85
IV	100	-	99	1	42	58	21	79
V			82	18	37	63	27	73
VI			60	40	36	64	30	70
VII			43	57	35	65	34	66
I - VII	93	7	76	24	48	52	23	77

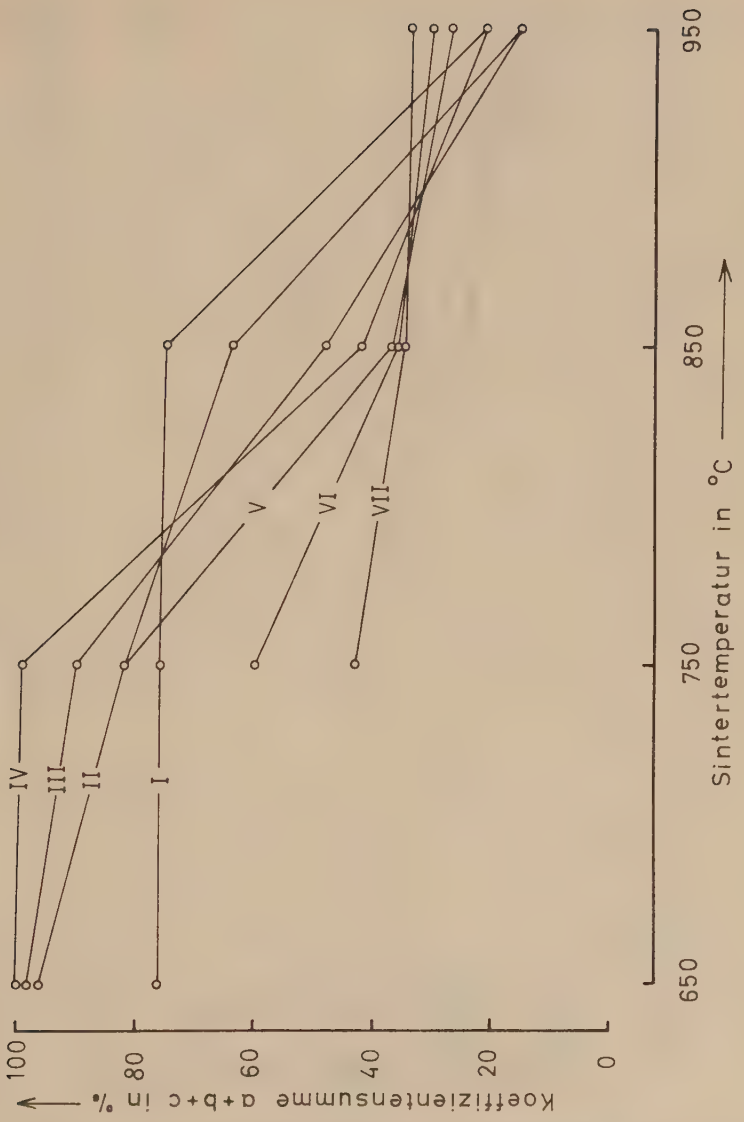


Bild 39. Graphische Darstellung der Tafel 9;
Koeffizientensumme a+b+c, entsprechend den zusammengefaßten Diffusionsarten OW, K, O für die Proben I - VII

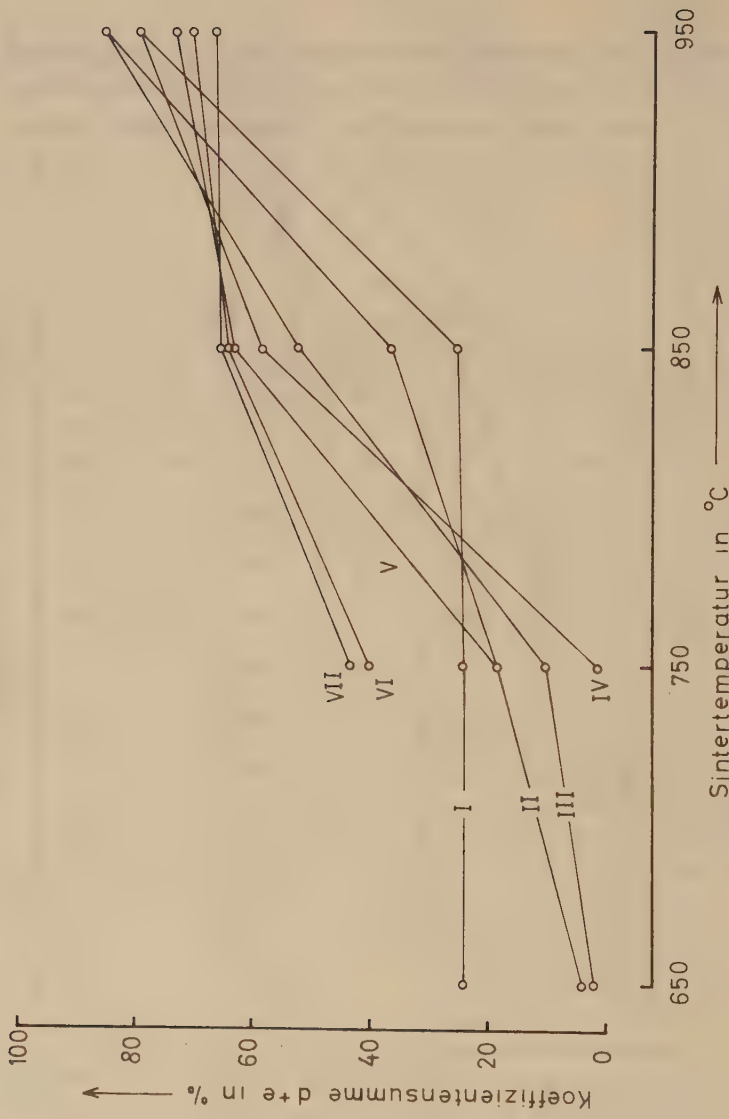


Bild 40. Graphische Darstellung der Tafel 9;
Koeffizientensumme $d_1+d_2+e_1+e_2 = d+e$, entsprechend den zusammengefaßten Diffusionsarten VCu, VSCu, VNi, VSNi für die Proben I - VII

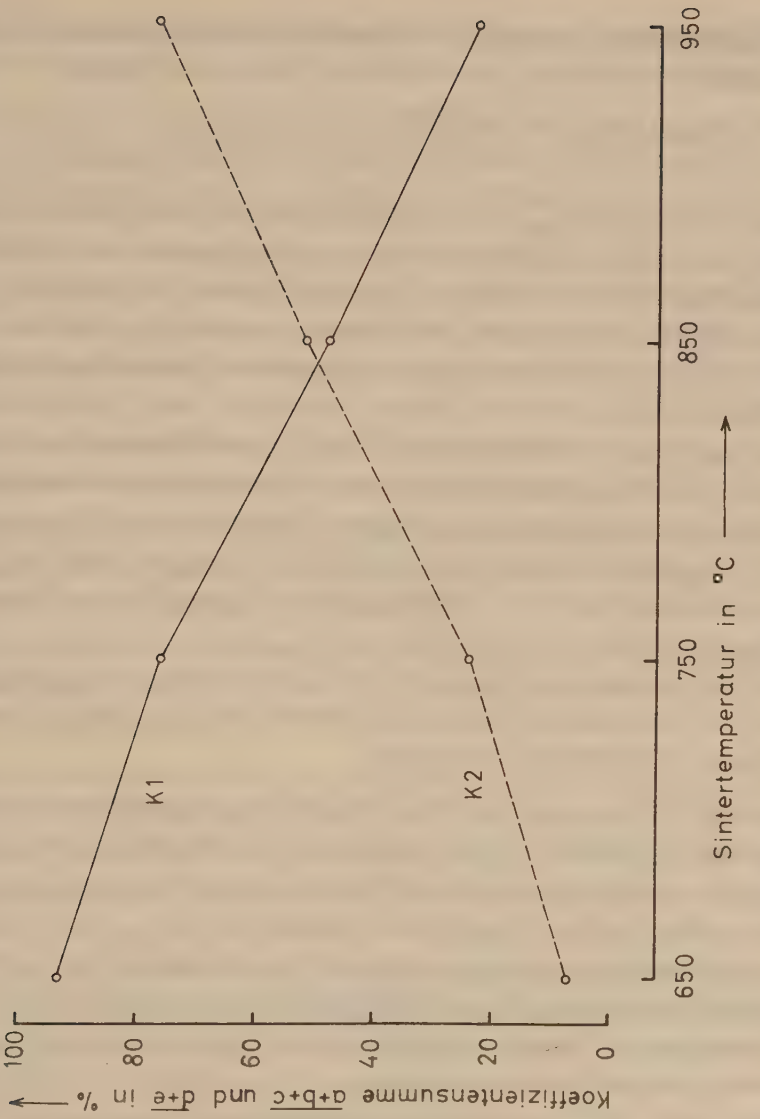


Bild 41. Graphische Darstellung der Tafel 9;
Mittelwerte der Koeffizientensummen a+b+c (Kurve K1) und d+e (Kurve 2) über die Proben I - VII

Durchmesser D' liegt, hat von der Oberfläche des Cu-Teilchens den durchschnittlichen Abstand

$$\frac{D' - d(Cu)}{2} = d(Cu) \cdot \left(\sqrt[3]{1 + \frac{85}{30\varrho}} - 1 \right) = 0{,}35 \cdot d(Cu) \qquad (50).$$

Diesem Ni-Teilchen (Ni-T_{DL}) in der vorstehend definierten Durchschnittslage wird also auf dem Wege der Oberflächenwanderung und Oberflächendiffusion bei einer bestimmten Sintertemperatur umso mehr Cu zugeführt werden, je größer das Z_K/Z-Verhältnis ist; denn das Reziproke dieses Wertes - nämlich Z/Z_K - gibt an, wie viele Ni-Teilchen im Mittel über eine Ni-Cu-Kontaktstelle (Quellpunkt) mit Cu versorgt werden müssen.

Die mit zunehmender Cu-Teilchengröße das Ni-T_{DL} in der Zeiteinheit erreichenden Cu-Atome werden zahlenmäßig immer geringer. Sie werden infolge dieses Minderangebotes schon weitgehendst durch sogenanntes "Einsickern in die Korngrenzen" verbraucht. Dies führt dann effektiv zu einer relativen Erhöhung des Anteils der Korngrenzendiffusion auf Kosten der Oberflächendiffusion und damit auch der Volumendiffusion (VCu, VSCu).

Bei 650° C (i.p.) und 750° C (i.p.) sind für die Pulvermischung I die Anteile von K, O, VCu + VSCu nahezu gleich, für die Pulvermischung IV ist dann die Korngrenzendiffusion die dominierende Diffusionsart.

3. Bei 750° C (i.p.) nimmt dann der Anteil der Korngrenzendiffusion mit weiter zunehmender Cu-Teilchengröße relativ schnell auf 0 ab; von 49 % (IV) auf 32 % (V), dann auf 10 % (VI, Verdopplung des Cu-Teilchendurchmessers von 120 μm auf 240 μm!) und 0 % (VII). Mit zunehmendem Abstand des Ni-T_{DL} von der Oberfläche des Cu-Teilchens (Cu-Quellpunkte!) werden die Transportwege und damit auch die -zeiten für die Komponente Cu zunehmend länger. Damit parallel läuft jedoch auch die Verringerung der Gesamtkorngrenzenfläche durch Rekristallisation (siehe Seite 70), was eine erzwungene Reduzierung des Anteils von K zur Folge hat. Die Anteile von O, VCu + VSCu, VNi + VSNi erhöhen sich dementsprechend, wenn auch ihre Absolutbeiträge zum Homogenisierungsprozeß eher niedriger werden dürften.

4. Bei 850° C (i.p.) werden allein noch für die beiden kleinsten Teilchengrößen (48, 67 μm) der Cu-Komponente Anteile von K, die mit 25 % (I) und 14 % (II) sehr beachtlich sind, erhalten. Der relativ rasche Rückgang des Anteils von K erklärt

sich aus der bei dieser Sintertemperatur schon verhältnismäßig hohen Rekristallisationsgeschwindigkeit, die zu einem raschen Abbau der Korngrenzflächen führt.

Die Wanderung der Cu-Atome auf die Oberflächen der Ni-Teilchen mit dem Ziel, entlang der Korngrenzflächen in das Innere der Teilchen einzudiffundieren (K), nimmt somit, bildlich gesehen, den Charakter eines Wettlaufes mit der Rekristallisation an.

5. In dem Maße, wie sich der Anteil von K verringert, nimmt der Anteil von O und VCu + VSCu bei 850^{o} C (i.p.) zu (I, II, III). Bei weiterer Vergrößerung der Teilchendurchmesser der Cu-Komponente gehen die Anteile von O und VCu + VSCu etwas zurück (IV, V) und stabilisieren sich dann mit Werten um 35 % (VI, VII). Als Grund hierfür ist aquivalent zu Nr. 3 der zunehmende Abstand des Ni-T_{DL} von den Cu-Quellpunkten und in der Folge ein sich verringernder Strom der Cu-Atome.

Der Anteil von VNi + VSNi verzeichnet entsprechend der Abnahme von O und VCu + VSCu einen gewissen Zuwachs, was jedoch keinesfalls eine Zunahme des Absolutwertes der betreffenden Diffusionsart zu bedeuten hat.
So wird gelegentlich auch derjenige Anteil einer Diffusionsart, der im Vergleich zu dem einer anderen einen geringeren Rückgang aufweist, per Saldo einen relativen Zuwachs erzielen können.

6. Die Sintertemperatur 950^{o} C (i.p.) ist gekennzeichnet durch den relativ hohen Anteil der Volumendiffusion des Ni (VNi + VSNi). Die Wirksamkeit der drei Diffusionsarten O, VCu + VSCu, VNi + VSNi ist bei dieser erhöhten Temperatur (starke Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten!) beachtlich (siehe die entsprechenden Konzentrationsspektren, Bild 21 - 27). Der beschleunigte Abbau des Cu von den Cu-Teilchen führt zu der auf Seite 74 beschriebenen Löcherbildung. Hierdurch ergibt sich eine zusätzliche Erniedrigung des Z_K/Z-Verhältnisses durch Wegfall von Ni-Cu-Kontaktstellen im Bereich der Löcherbildung, die sich zu der durch die Teilchenvergrößerung der Cu-Komponente bedingten addiert.
Die Folge ist ein Rückgang der Anteile von O, VCu + VSCu von 21 % auf 15 % (II. III). Diese Tendenz setzt sich nicht weiter fort; ab der Pulvermischung IV erhält man eine Zunahme der Anteile von O, VCu + VSCu als Folge des allmählichen Wegfalls der erwähnten Löcherbildung.

Maßgebend für den Effekt der Löcherbildung dürften insbesondere bei der gegebenen

Sintergeometrie zwei Faktoren sein:

a) starker Materieabfluß (Cu) durch hohe Atombeweglichkeit (erhöhte Sintertemperatur!);

b) relativ hohe Zahl von Ni-Cu-Kontaktstellen (Z_K) als Materieabflußstellen bei relativ geringer Cu-Masse (m(Cu)) eines Cu-Teilchens (kleine Teilchendurchmesser).

Zu b: Daraus ergibt sich, daß entscheidend für das Auftreten von Löcherbildung im vorgenannten Sinne u. a. das Verhältnis $m(Cu)/Z_K$ ist. Dieses Verhältnis ist ein Maß für die Materiereserve einer Kontaktstelle.

Mit Gleichung 29 (Seite 68) und der Beziehung

$$m(Cu) = \frac{\pi}{6} \cdot d^3(Cu) \qquad (51)$$

ergibt sich:

$$\frac{m(Cu)}{Z_K} = \frac{\pi}{18 \cdot \rho} \cdot \frac{d^3(Cu)}{\left(\frac{d(Cu)}{d(Ni)}\right)^2 + \frac{d(Cu)}{d(Ni)} + \frac{1}{3}} \qquad (52)$$

Als Näherungswert für größere d(Cu) erhält man:

$$\frac{m(Cu)}{Z_K} = \frac{\pi \cdot d(Ni)}{18 \cdot \rho} \cdot d(Cu) \qquad (53)$$

Hieraus ist ersichtlich, daß mit zunehmender Teilchengröße der Cu-Komponente die Materiereserve pro Kontaktstelle ansteigt, was wiederum der Löcherbildung entgegenwirkt.

Die Anteile von O, VCu + VSCu, VNi + VSNi streben den Werten 34 %, 34 %, 32 % zu, die mit den für 850° C (i.p.) und die gleiche Pulvermischung (VII) erhaltenen Werten (35 %, 35 %, 30 %) näherungsweise gleichzusetzen sind.

Zusammenfassung:

1. Für die Werte der pauschalen Aktivierungsenergien der Tafel 6, die zwischen ca. 16 und 57 kcal liegen, konnte eine Zerlegung in prozentuale Anteile verschiedener möglicher Diffusionsarten angegeben werden. Die erhaltenen Beiträge erscheinen unter jeweiliger Bezugnahme auf die zugehörige Sintertemperatur und die Teilchengröße der Cu-Komponente plausibel.

2. Der Korngrenzendiffusion kommt bis zu mittleren Sintertemperaturen (etwa 850° C) für kleine bis mittlere Teilchendurchmesser der Cu-Komponente eine maßgebliche Bedeutung zu.

3. Die Oberflächendiffusion ist bei der gewählten Geometrie der Zusammensetzung der beiden Pulverkomponenten neben der Oberflächenwanderung die entscheidende Diffusionsart des Materietransportes (siehe hierzu auch die Ergebnisse von H. H. Hausner[18] und A. S. Reshamwala und G. S. Tendolkar[19]) zu den Diffusionszentren (Ni-Teilchen).

4. Mit zunehmender Sintertemperatur ergibt sich ein starker Anstieg der Anteile der Volumendiffusion des Cu und des Ni. Beim Übergang von der Sintertemperatur 850° C (i.p.) auf 950° C (i.p.) erfolgt der Anstieg des Anteils der Volumendiffusion des Ni insbesondere für die kleinen bis zu mittleren Teilchendurchmessern (120 μm) der Cu-Komponente sprunghaft. Dies kommt auch zum Ausdruck durch den steilen Anstieg der pauschalen Aktivierungsenergie Q insbesondere für die Pulvermischungen I und II (siehe Tafel 6).

Der steile Anstieg der Werte der Aktivierungsenergien von 27,5 bzw. 26 kcal im unteren Temperaturbereich auf 58 kcal im Temperaturbereich 950 - 1050° C wurde auch bei mikroradiographischen Untersuchungen von B. Fisher und P. S. Rudman[20] erhalten.

5.17 Funktionaler Zusammenhang zwischen den Variablen M, d(Cu), t, T

5.171 $M \sim f(t)$

Für die beiden Sintertemperaturen 600° C und 1000° C wurde untersucht, inwieweit zwischen der nach Ziff. 5.13 aus den Konzentrationsspektren ermittelten Masse M der Ni-reichen Legierungen und dem Eigenschaftswert E^* (Ziff. 5.14) eine funktionale Abhängigkeit besteht.

Hierzu wurden für zwei Sinterzeiten t_1 = 50 min und t_2 = 400 min die Wertepaare M, E^* der Reihe nach für die Pulvermischungen I - VII auf doppelt-logarithmisches Zeichenpapier aufgetragen. Es ergaben sich dabei für eine Reihe von Pulvermischungen funktionale Abhängigkeiten in der Form $E^* \sim M^p$ oder umgeformt $M \sim (E^*)^q$, wobei die Werte p und q sich mit der Sintertemperatur und dem Teilchen-

durchmesser der Cu-Komponente ändern.

Mit der Beziehung $E^* \sim t^{\bar{a}}$ (Ziff. 5.15, Tafel 4) folgt für $M \sim (E^*)^q$:

$$M \sim (t^{\bar{a}})^q = t^{q \cdot \bar{a}} \qquad (54).$$

Die Werte der Exponenten p, q und $q \cdot \bar{a}$ sind in Tafel 10 zusammengestellt.

Bemerkenswert ist, daß sich für die Sintertemperatur 1000^o C jeweils zwei Exponenten mit verschiedenen Vorzeichen (zwei Teilgeraden im doppel-logarithmischen Diagramm) ergeben, d. h. einer zeitlichen Zunahme der Masse M im Anfangsstadium der Sinterung folgt eine Verringerung der Masse im fortgeschrittenen Sinterstadium.

Für dieses Ergebnis kann eine einfache Erklärung gegeben werden: Im Anfangsstadium der Sinterung wird das die Oberfläche der Ni-Teilchen erreichende Cu infolge des hohen Anteils der Volumendiffusion sowohl des Cu als auch des Ni sofort zur Bildung Ni-reicher Legierungen verbraucht; die Masse der Ni-reichen Legierungen nimmt also um den Anteil des derart gebundenen Cu zu.

Bei kontinuierlicher Cu-Zufuhr kommt es dann im fortgeschrittenen Sinterstadium zwangsläufig auch zur Bildung Cu-reicherer Legierungen, wodurch Ni gebunden wird, also effektiv eine Verringerung von M die Folge ist.

5.172 $g(T) \sim h(d(Cu))$

Für die zwei Sinterzeiten t_1 = 50 min und t_2 = 400 min wurden die zugehörigen Wertepaare E^*, d(Cu) für die fünf Sintertemperaturen 600, 700, 800, 900, 1000^o C in entsprechende Diagramme eingetragen (Isothermen). Sodann wurden einige abszissenparallele Schnitte (E = const) durchgeführt; die Schnittpunkte dieser Parallelen mit den Isothermen liefern jeweils fünf Wertepaare T, d(Cu).
T kann dabei als Werte nur eine der vorstehend genannten Sintertemperaturen annehmen, während d(Cu) - unabhängig von den verwendeten Teilchendurchmessern der Cu-Komponente - beliebige Zwischenwerte annehmen kann.

Die Wertepaare T, d(Cu) wurden doppeltlogarithmisch aufgetragen; sie ergeben keine Geraden, jedoch eine Kurvenschar mit einer allen Einzelkurven gemeinsamen systematischen Krümmung.
Man erhält eine Geradenschar bei Verwendung des Wertes T_s-T anstatt T, wobei $T_S = 1670^o$ K die mittlere Schmelztemperatur von Ni mit 15 Gew.% Cu ist und so-

Tafel 10: Exponenten p, q und $q \cdot \bar{a}$ der Funktionen $E^* \sim M^p$, $M \sim (E^*)^q$ und $M \sim t^{q \cdot \bar{a}}$ in Abhängigkeit von der Teilchengröße der Cu-Komponente und der Sintertemperatur

Probe Nr.	Sintertemperatur					
	600° C			1000° C		
	p	q	$q \cdot \bar{a}$	p	q	$q \cdot \bar{a}$
I	-1,51	-0,66	-0,101	-	-	-
II	-1,67	-0,6	-0,110	-	-	-
III	-1,83	-0,55	-0,11	-	-	-
IV	-2,01	-0,5	-0,109	1,24 -0,59	0,81 -1,7	0,177 -0,37
V	-2,09	-0,48	-0,118	2,32 -1,1	0,43 -0,91	0,106 -0,22
VI	-2,15	-0,47	-0,125	2,43 -2,4	0,41 -0,42	0,111 -0,112
VII	-	-	-	-	-	-

mit eine Konstante ist, die in einer engen Beziehung zu dem verwendeten Zweistoffsystem steht.

Die - zunächst planlos erscheinende - Heranziehung des Ausdrucks T_S-T liegt in dem Umstand, daß sich seine Verwendung bei ähnlichen Untersuchungen[8] als zweckmäßig erwiesen hat.

Aus der mittleren Steigung der Geraden ergibt sich die Beziehung

$$(T_S\text{-}T) \sim d(Cu)^{-0,36} \quad \text{oder} \quad (T_S\text{-}T) \cdot d(Cu)^{0,36} = \text{const} \qquad (55).$$

Mit einer derartigen funktionalen Abhängigkeit lassen sich für nicht zu hohe Sintergrade sehr einfach Voraussagen über den sinterkinetischen Einfluß einer Änderung der Sintertemperatur bei gleichzeitiger Änderung der Teilchengröße einer Pulverkomponente und umgekehrt machen.

Dies soll an einem kurzen Beispiel verdeutlicht werden:

Die Pulverprobe A mit d(Cu) = 100 μm wird bei der Temperatur 800° C t_o min gesintert, hierdurch wird der Sintergrad oder der Eigenschaftswert E_o erreicht.

Bei der Sinterung einer Pulverprobe B mit d(Cu) = 50 μm (Halbierung des Teilchendurchmessers gegenüber A) kann, um in der gleichen Sinterzeit t_o den gleichen Eigenschaftswert E_o zu erreichen, die Sintertemperatur auf 631° C erniedrigt werden.

Bei der Sinterung einer Pulverprobe C mit d(Cu) = 200 μm (Verdopplung des Teilchendurchmessers gegenüber A) muß, um in der gleichen Sinterzeit t_o den gleichen Eigenschaftswert E_o zu erreichen, die Sintertemperatur auf 932° C erhöht werden.

5.18 Einfache Methode zum Nachweis der Korngrenzendiffusion und ihrer Behinderung durch die Rekristallisation

Diese Methode macht allein die Durchführung eines einfachen Sinterexperiments mit zwei Pulverproben erforderlich. Dies soll zunächst anhand von Bild 42 kurz erläutert werden:

Für zwei ungesinterte Pulverproben gleicher Zusammensetzung, die wir mit P_1 und P_2 bezeichnen, werden bei den Temperaturen T_1 und T_2 die entsprechenden Sinterisothermen bei Verwendung des Eigenschaftswertes E^* aufgenommen. In dem E^*/t-Diagramm werden zwei abszissenparallele Eigenschaftsschnitte E_1^* und E_2^* gelegt;

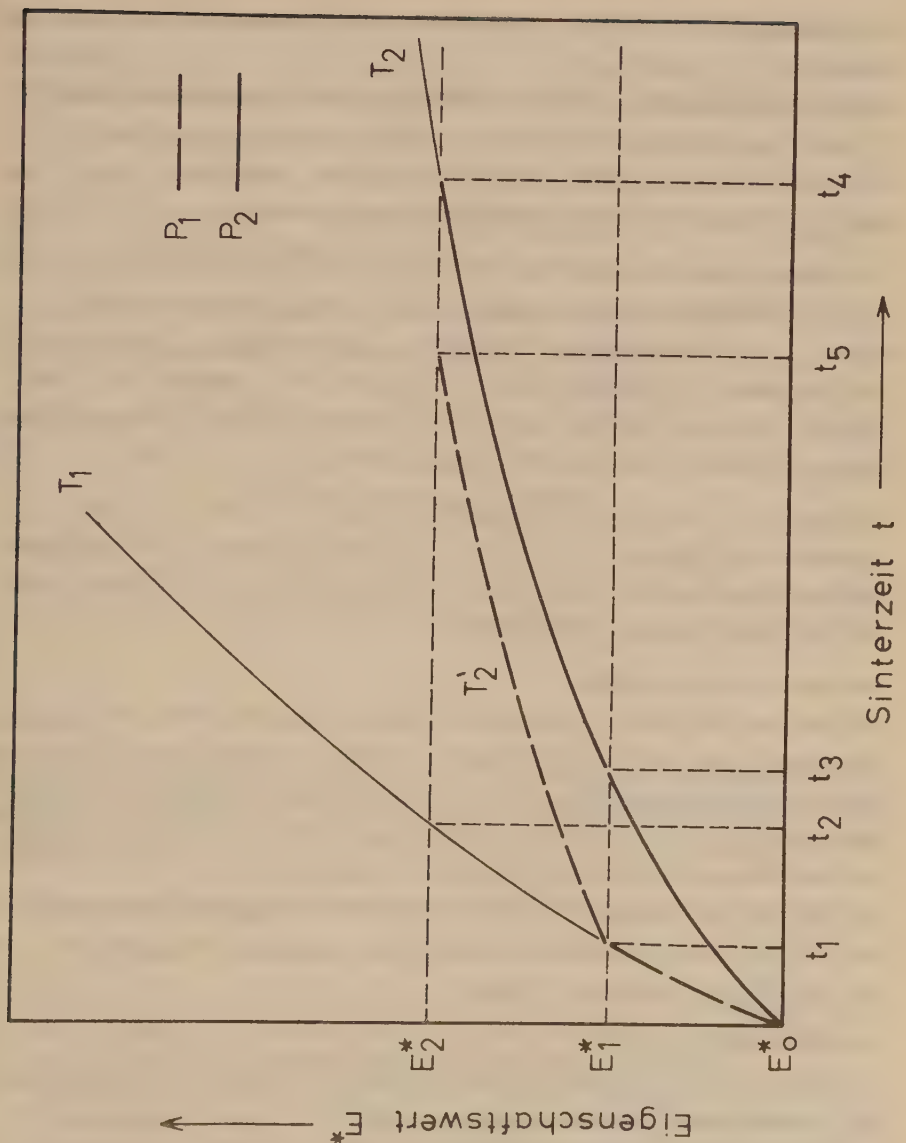


Bild 42. Etappensinterung ($O \rightarrow E_1^* \rightarrow E_2^*$) der Proben P_1 und P_2

ihre Schnittpunkte mit den Sinterisothermen T_1 und T_2 ergeben die zugehörigen Sinterzeiten t_1, t_2, t_3 und t_4.
Hieraus ergibt sich, daß die Proben P_1 und P_2 bei den Temperaturen T_1 und T_2 t_1 bzw. t_3 min gesintert werden müssen, um den gleichen Eigenschaftswert E_1^* zu erreichen; um den Eigenschaftswert E_2^* zu erreichen, müssen sie t_2 bzw. t_4 min oder $(t_2 - t_1)$ bzw. $(t_4 - t_3)$ min zusätzlich gesintert werden.

Für diesen letztgenannten Sinterabschnitt ($E_1^* \rightarrow E_2^*$) der Proben P_1 und P_2 wird nun eine Abwandlung derart vorgenommen, daß P_2 nach t_3 min Sinterung bei T_2 weitere $(t_4 - t_3)$ min bei gleicher Temperatur gesintert wird, P_1 jedoch nach t_1 min Sinterung bei T_1 nunmehr weitere $(t_4 - t_3)$ min bei T_2 gesintert wird. Dies ist in Bild 42 durch Parallelverschiebung des zwischen E_1^* und E_2^* liegenden Isothermenteilstückes T_2 nach links (T_2') angedeutet ($t_4 - t_3 = t_5 - t_1$).

Wird nun für T_1 eine relativ hohe Sintertemperatur, z. B. 900° C und für T_2 eine niedrige Sintertemperatur, z. B. 600° C gewählt, so dürfte bei der vorgenannten Sinterbehandlung die Probe P_1 nicht den Eigenschaftswert E_2^* erreichen, sondern nur einen niedrigeren Eigenschaftswert.

Dies wird wie folgt begründet:
Die Sinterung der Probe P_2 wird bei der gewählten Sintertemperatur 600° C zu einem maßgeblichen Teil durch die Korngrenzendiffusion getragen (siehe Bild 38). Mit Zunahme der Sintertemperatur geht der Anteil der Korngrenzendiffusion jedoch erheblich zurück, was auf die zunehmende Rekristallisation und damit den Rückgang der Gesamtkorngrenzenfläche zurückzuführen ist (siehe Seite 70).
Die Sinterung der Pulverprobe P_1 bei 600° C nach vorhergegangener Sinterung bei 900° C müßte demnach weit weniger effektiv sein (niedrigerer Eigenschaftswert als normalerweise erwartet werden könnte!).

Versuchsdurchführung:
Als Proben P_1 und P_2 wurde die Pulvermischung IV (95 μm Teilchendurchmesser der Cu-Komponente) zugrunde gelegt.
In Bild 32 wurden 2 Eigenschaftsschnitte mit $E_1^* = 5$ und $E_2^* = 7$ gelegt; ihre Schnittpunkte mit den Isothermen $T_1 = 900°$ C und $T_2 = 600°$ C liefern für die Sinterzeiten die Werte $t_1 = 28$ min, $t_3 = 740$ min und $t_4 = 3430$ min als Anhaltspunkte für die nach dem oben genannten Programm durchzuführende Sinterung. Sämtliche

Sinterungen und Messungen wurden zum Zwecke der Mittelwertbildung je zweimal durchgeführt.

Die erhaltenen Resultate sind in der nachstehenden Tafel 11 zusammengestellt:

Tafel 11: Eigenschaftswerte E^* und Mittelwerte $\bar{E}^*$ der entsprechend Bild 42 gesinterten Proben P_1 und P_2.

Probe	Sintertemperatur [°C]	Sinterzeit [min]	Eigenschaftswert E^*	$\bar{E}^*$
P_1	900	$t_1 = 19^{+)}$	5,06/4,97	5,02
	600	$t_5 - t_1 = 2690$	6,78/6,72	6,75
P_2	600	$t_3 = 740$	4,94/4,99	4,97
	600	$t_4 - t_3 = 2690$	7,02/7,04	7,03

Ergebnis:

Die für beide Proben P_1 und P_2 identische zweite Sinterbehandlung (gleichzeitige und gleichlange Sinterung bei 600° C!) führt zu dem vermuteten Resultat: Erhöhung des Eigenschaftswertes von 5,02 auf 6,75 für P_1 und von 4,97 auf 7,03 für P_2.

Der durch einunddieselbe Sinterbehandlung erzielte Zuwachs des Eigenschaftswertes

+) Die Probe P_1 wurde nach Beendigung der Sinterung im Sinterofen relativ langsam abgekühlt, um eine Minderung des erwarteten Rekristallisationseffektes durch Erzeugung von Materialspannungen möglichst zu vermeiden.

Die Sinterung von 28 min Dauer bei 900° C führte - abweichend von dem Bild 32 entnommenen Leitwert für die Sinterung - nicht zu dem Eigenschaftswert $E_1^* = 5$, sondern zu dem Wert 5,38. Dieser höhere Wert des Sintergrades erklärt sich aus dem Sinterungsbeitrag der langsamen Probenabkühlung.

Nach einigen Probesinterungen bei kürzeren Sinterzeiten wurde t_1 mit nunmehr 19 min ermittelt, so daß für den Eigenschaftswert E_1^* der Durchschnittswert 5,02 erhalten wurde.

beträgt somit 1,73 (P_1) bzw. 2,06 (P_2). Das Zuwachs-Defizit von P_1 beläuft sich also auf 0,33. Dieser Wert liegt wesentlich höher als die Beträge der Ergebnisschwankungen der Spalte E* (Tafel 11, Spalte E*).
Das Auswertungsergebnis dürfte somit die eingangs aufgestellte Behauptung "Behinderung der Korngrenzendiffusion durch Rekristallisation" hinreichend belegen.

Dieses auf Grund eines einfachen Gedankenexperimentes erzielte Versuchsergebnis kann gleichzeitig als Test der Brauchbarkeit des verwendeten Eigenschaftswertes E* und der seiner Bestimmung zugrundeliegenden Meßmethode[5)] angesehen werden.

Der gewählte Eigenschaftswert E* hat den bemerkenswerten Vorteil, daß durch ihn nur eine - für den Homogenisierungsprozeß allerdings charakteristische - Einzelinformation (Legierungsbildung!) über die zu untersuchende gesinterte Probe vermittelt wird.

Demgegenüber ist Vorsicht angebracht bei Verwendung eines Eigenschaftswertes, der eine Fülle von Informationen - sozusagen eine Mischinformation - über den Probenzustand beinhaltet. Die summarisch vermittelten Informationen lassen sich dann auf Grund ihrer verschiedenen Gewichte und wechselseitigen Beeinflussung in der Regel nicht mehr in einen quantitativen Zusammenhang mit dem tatsächlichen Sintergeschehen (Legierungsbildung!) bringen.

Andererseits kann aber auch eine Einzelinformation, z. B. Dichte eines Sinterkörpers, zu dürftig sein, um durch sie eine verwertbare Aussage über das Sintergeschehen zu erhalten.

5.2 Einkomponentensysteme Cu, Fe, Ni, Zn:

5.21 Temperaturabhängigkeit der HF-Energieübertragung ungesinterter Pulverproben

Die Messung der nach Ziff. 4.2 hergestellten Pulverproben mit der in Ziff. 3.2 beschriebenen Meßmethode ergibt Kurven von der Art wie sie in Bild 43 dargestellt sind. Kurve K I zeigt die Temperaturabhängigkeit des Sekundärstroms J_2 bei Leermessung; zwischen 100° C und 400° C ergibt sich eine Abnahme von J_2 um etwa 9,5 Skt oder um durchschnittlich 0,03 Skt pro °C.
Kurve K II gibt den Temperaturverlauf von J_2 für das Cu-Pulver Nr. 1 (siehe Tafel 1 a) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 48 μm in Glas eingeschmol-

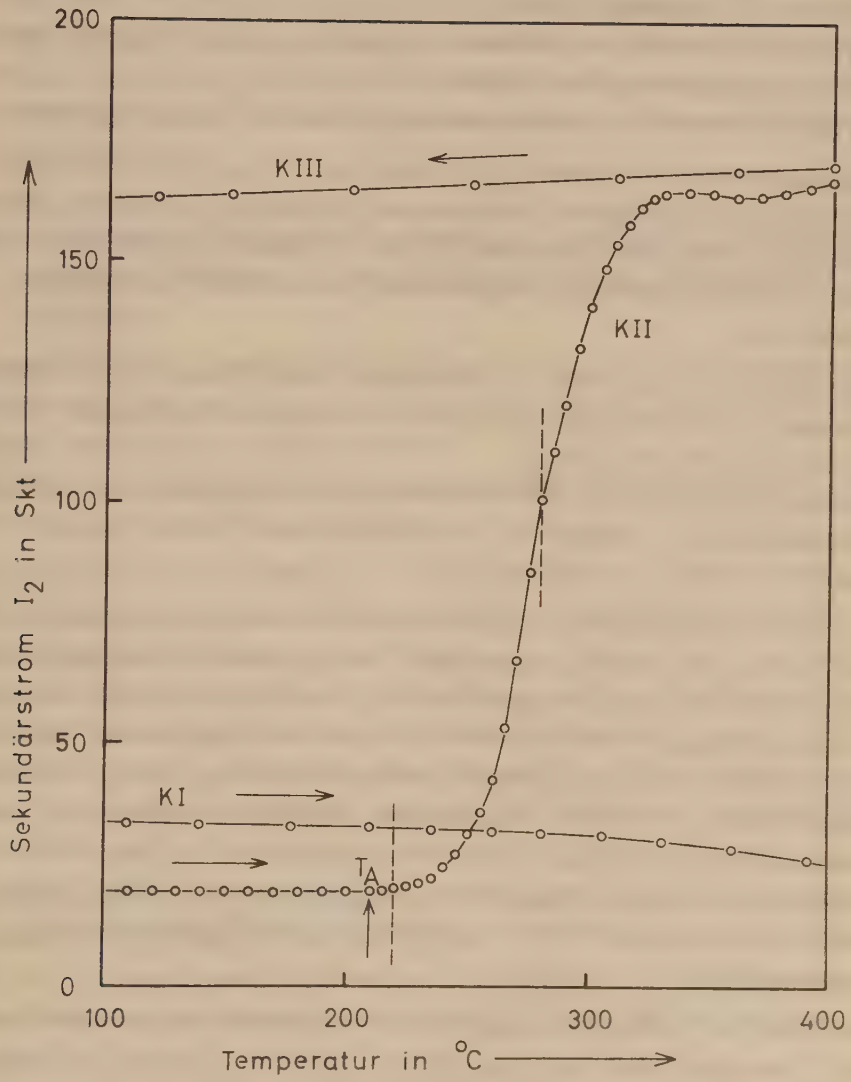


Bild 43. Temperaturabhängigkeit der HF-Energieübertragung einer ungesinterten Cu-Pulverprobe (mittlere Korngröße: 48 μm) als Übertragerkern

zen (siehe Ziff. 4.2) wider. Der mit T_A gekennzeichnete Kurvenpunkt soll auf den Beginn des Kurvenanstiegs hinweisen.
Die Kurve K III wird bei zeitlich unmittelbar folgender Messung der gleichen Pulverprobe bei fallender Temperatur erhalten.
Die Kurven K II und K III vermitteln den Eindruck einer Art Temperaturhysterese.

Ähnliche Kurven wie K II wurden von T. Kimura und H. Hisamatsu[21)] für die zeitliche Änderung des elektrischen Widerstands bei der Sinterung von gepreßten Metallpulverproben unter Vakuum bzw. unter H_2- oder Ar-Atmosphäre erhalten; sie sind jedoch zueinander spiegelverkehrt (Gegenläufigkeit von Stromstärke und elektrischem Widerstand!).

Schon bei leichter mechanischer Erschütterung der Pulverprobe während des Abkühlvorganges (Kurve K III von Bild 43) ergeben sich sprunghafte Erniedrigungen von J_2 (Treppenform der Kurve K III!).
Mehrmaliges Aufheizen und Abkühlen einunderselben Pulverprobe in nicht zu kurzen Zeitabständen (> 2 h) ergeben für J_2 in allen Fällen wieder etwa die Kurven K II und K III.

Der Umstand, daß bereits bei geringer mechanischer Erschütterung ein Absinken des Wertes J_2 die Folge ist, läßt vermuten, daß die zwischen den Metallpulverteilchen entstandenen Stoffbrücken dementsprechend schwach ausgebildet sind. Diese Art von Kontaktbildung zwischen den Pulverteilchen, die man am ehesten als "Verkleben" bezeichnen sollte, dürfte das erste Stadium der Sinterung überhaupt sein. Aufgrund des in den Metallpulvern im allgemeinen gebundenen Sauerstoffs ist bei der sinterkinetischen Betrachtung der Pulverbindung (Sinterbeginn) in einem Einkomponentensystem jeweils das Zweistoffsystem Metall/Sauerstoff und in einem Zweikomponentensystem dementsprechend das Dreistoffsystem Metall I/Sauerstoff/Metall II zugrundezulegen.

Im Bereich der Metallpulver-Berührpunkte ist zur Ausbildung von mechanisch starren - wenn auch zunächst nur wenig stabilen - Kontakten die Diffusion von Atomen bzw. die Verschiebung oder das Gleiten von ganzen Atombezirken zum Zwecke der Erzielung einer gewissen Verzahnung notwendig.

Im nächsten Abschnitt soll versucht werden, die Aktivierungsenergien dieser Art von Bindungsvorgängen im Anfangsstadium der Sinterung zu gewinnen, um eventuell

zu Aussagen über die vorkommende Diffusionsart zu gelangen.
Hierzu wurden für zahlreiche interessierende Metallpulvermischungen die entsprechenden J_2/t-Kurven aufgenommen. Diese Kurven haben im Prinzip das gleiche Aussehen wie Kurve K II von Bild 43; unterschiedlich sind die Temperatur des Beginns des Kurvenanstiegs, die Steilheit des Kurvenanstiegs und die Höhe des Sättigungsstromes (Plateau).

5.22 Zerlegung der HF-Energieübertragungskurven in infinitesimale Isothermenteilstücke und Bestimmung der Aktivierungsenergie für das Anfangsstadium der Sinterung

Der Sekundärstrom J_2, dessen charakteristischen Verlauf die Kurve II von Bild 43 (stellvertretend für eine Vielzahl weiterer ermittelter Kurven) zeigt, ist eine Funktion der Sinterzeit und der Sintertemperatur.
Es handelt sich hier um einen Aufheizvorgang mit der Aufheizgeschwindigkeit $\Delta T/\Delta t \approx 10^{\circ}$ C/17 sec oder $\approx 0,6^{\circ}$ C/sec.

Im Folgenden wird der Sekundärstrom J_2 als Eigenschaftswert S bezeichnet. Den Wert S_N in einem beliebigen Punkt der Kurve (z. B. Kurve II von Bild 43) kann man als Summe der infinitesimalen Beiträge $\Delta S_{n,n-1}$ mit $n = 1, 2, \ldots, N$ auffassen. Dabei wird die Änderung von S um $\Delta S_{n,n-1}$ durch die Sinterung der betreffenden Probe bei der Temperatur T_n während der Zeitspanne $t_n - t_{n-1} = \Delta t$ (für alle $n = 1, 2, \ldots, N$) bewirkt. N sei eine natürliche Zahl mit $N \to \infty$; als Index bedeute N die N-te Näherung, also gilt $S_N \to S$ (beliebiger Kurvenwert!) für $N \to \infty$.

Anhand von Bild 44 soll die Zerlegung der HF-Energieübertragungskurven in infinitesimale Isothermenteilstücke erläutert werden:
Der Wert S_3 beispielsweise ist die Summe der Beiträge (S_1-S_o), (S_2-S_1) und (S_3-S_2). Beim Übergang auf infinitesimale Beiträge $\Delta S_{n,n-1}$ ergibt sich die Beziehung

$$S_3 = \Delta S_{10} + \Delta S_{21} + \Delta S_{32} .$$

Der Wert S_3 wird erreicht durch die aufeinanderfolgenden Sinterungen

1. t_1 min oder Δt min bei der Temperatur T_1
   (Isothermenteilstück $\overline{S_oA}$ auf T_1),

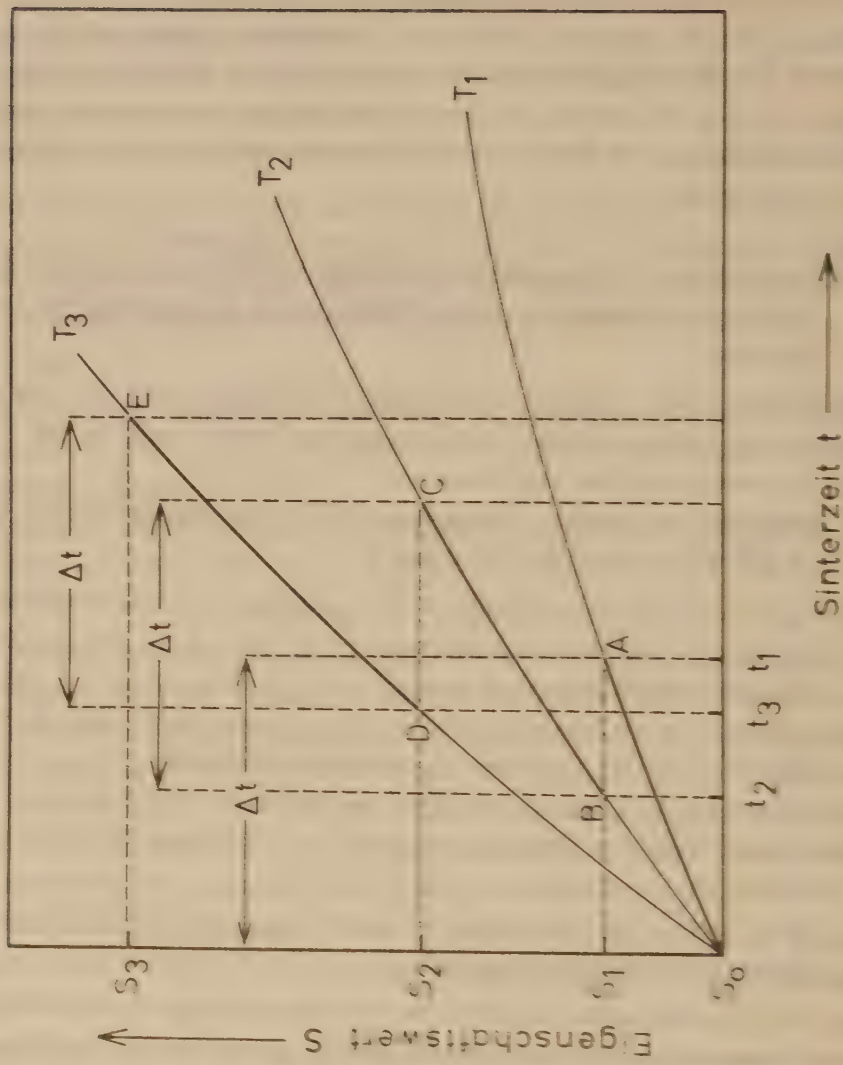


Bild 44. Zerlegung der temperaturabhängigen EP-Energieübertragungs-Kurve einer Metallpulverprobe (als Übertragerkern) in infinitesimale Isothermenteilstücke

2. Δt min bei der Temperatur T_2
   (Isothermenteilstück $\overline{BC}$ auf T_2),

3. Δt min bei der Temperatur T_3
   (Isothermenteilstück $\overline{DE}$ auf T_3).

Mit der obenstehenden Voraussetzung, daß die Aufheizgeschwindigkeit $\Delta T / \Delta t$ konstant gehalten wird, ergeben sich die folgenden allgemeinen Beziehungen

$$S_N = \sum_{n=1}^{N} \Delta S_{n,n-1} \qquad (56)$$

und $$\Delta S_{n,n-1} = \Delta S_{n,n-1} (\Delta t, T_n) \qquad (57)$$

mit $T_n = T_{n-1} + \Delta T$ oder $T_n = n \cdot \Delta T$.

Da das Verkleben der Pulverteilchen eine Wanderung oder Verschiebung von Atomen bzw. Atombezirken im Bereich der Kontaktstellen voraussetzt, kann davon ausgegangen werden, daß es sich hierbei um einen thermisch aktivierten Prozeß handelt.

Beginnend mit S_1 läßt sich daher auf der Isotherme T_1 der Ansatz

$$S_1 = A \cdot \left[t_1 \cdot e^{-\frac{Q}{R \cdot T_1}} \right]^q \qquad (58)$$

mit A = const verwenden.

Im Folgenden stellt sich die Aufgabe, den Figenschaftswert S als Funktion der Variablen t, T und q bzw. der beiden Variablen T und q zu erhalten.
Zur Vereinfachung wird die Abkürzung $A \cdot e^{-\frac{q \cdot Q}{R \cdot T_n}} = f(T_n)$ verwendet.

$$\Rightarrow \Delta S_{10} = t_1^q \cdot f(T_1) - t_o^q \cdot f(T_1)$$

oder $\Delta S_{10} = (\Delta t)^q \cdot f(T_1)$ wegen $t_o = 0$ und $t_1 = \Delta t$ (siehe Bild 44).

$$\Delta S_{21} = (t_2 + \Delta t)^q \cdot f(T_2) - t_2^q \cdot f(T_2) =$$

$$= \left[(t_2 + \Delta t)^q - t_2^q \right] \cdot f(T_2); \qquad (59)$$

$$\Delta S_{32} = \left[(t_3 + \Delta t)^q - t_3^q\right] \cdot f(T_3); \qquad (60)$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$\Delta S_{n,n-1} = \left[(t_n + \Delta t)^q - t_n^q\right] \cdot f(T_n) \qquad (61)$$

Ermittlung von $t_2, t_3, \ldots$:

$S_1 = t_1^q \cdot f(T_1) = (\Delta t)^q \cdot f(T_1) = t_2^q \cdot f(T_2)$ (siehe Bild 44);

$$\Rightarrow \quad \underline{\underline{t_2}} = \Delta t \cdot (f(T_1)/f(T_2))^{1/q}; \qquad (62)$$

$S_2 = (t_2 + \Delta t)^q \cdot f(T_2) = t_3^q \cdot f(T_3)$;

$$\Rightarrow \quad t_3 = (t_2 + \Delta t) \cdot (f(T_2)/f(T_3))^{1/q} =$$

$$= \left[\Delta t \cdot (f(T_1)/f(T_2))^{1/q} + \Delta t\right] \cdot (f(T_2)/f(T_3))^{1/q}$$

wegen Gl. 62;

$$\underline{\underline{t_3}} = \Delta t \cdot \left[(f(T_1)/f(T_3))^{1/q} + (f(T_2)/f(T_3))^{1/q}\right] \qquad (63).$$

Ermittlung von $\Delta S_{21}, \Delta S_{32}, \ldots, \Delta S_{n,n-1}$:

$$\Delta S_{21} = \left[(t_2 + \Delta t)^q - t_2^q\right] \cdot f(T_2) = \qquad \text{(wegen Gl. 62)}$$

$$= \left\{\left[\Delta t \cdot (f(T_1)/f(T_2))^{1/q} + \Delta t\right]^q - \left[\Delta t \cdot (f(T_1)/f(T_2))^{1/q}\right]^q\right\} \cdot f(T_2)$$

$$= (\Delta t)^q \cdot \left\{\left[(f(T_1)/f(T_2))^{1/q} + 1\right]^q - f(T_1)/f(T_2)\right\} \cdot f(T_2) =$$

$$= (\Delta t)^q \cdot \left\{\left[(f(T_1)^{1/q} + f(T_2)^{1/q})/f(T_2)^{1/q}\right]^q - f(T_1)/f(T_2)\right\} \cdot f(T_2);$$

$$\underline{\underline{\Delta S_{21}}} = (\Delta t)^q \cdot \left[(f(T_1)^{1/q} + f(T_2)^{1/q})^q - f(T_1)\right]; \qquad (64)$$

$$\downarrow$$

$$(f(T_1)^{1/q})^q$$

$$\Delta S_{32} = \left\{(\Delta t \cdot \left[(f(T_1)/(T_3))^{1/q} + (f(T_2)/f(T_3))^{1/q}\right] + \Delta t)^q - \right.$$

$$\left. - (\Delta t \cdot \left[(f_1(T_1)/f(T_3))^{1/q} + (f(T_2)/f(T_3))^{1/q}\right])^q\right\} \cdot f(T_3);$$

$$\underline{\underline{\Delta S_{32}}} = (\Delta t)^q \cdot \left[(f(T_1)^{1/q} + f(T_2)^{1/q} + f(T_3)^{1/q})^q - (f(T_1)^{1/q} + f(T_2)^{1/q})^q \right] ; \quad (65)$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$\Delta S_{n,n-1} = (\Delta t)^q \cdot \left[(\sum_{n=1}^{N} f(T_n)^{1/q})^q - (\sum_{n=1}^{N-1} f(T_n)^{1/q})^q \right] \quad (66).$$

Ermittlung von $S_1, S_2, S_3, \ldots, S_n$:

$$\underline{\underline{S_1}} = \Delta S_{10} = (\Delta t)^q \cdot f(T_1) = \underline{(\Delta t)^q \cdot (f(T_1)^{1/q})^q}; \quad (67)$$

$S_2 = \Delta S_{10} + \Delta S_{21}$ = (wegen Gl. 67 und Gl. 64)

$$= (\Delta t)^q \cdot (f(T_1)^{1/q})^q + (\Delta t)^q \cdot \left[(f(T_1)^{1/q} + f(T_2)^{1/q})^q - (f(T_1)^{1/q})^q \right] =$$

$$= (\Delta t)^q \cdot \left[(f(T_1)^{1/q})^q + (f(T_1)^{1/q} + f(T_2)^{1/q})^q - (f(T_1)^{1/q})^q \right] ;$$

$$\underline{\underline{S_2}} = (\Delta t)^q \cdot \left[f(T_1)^{1/q} + f(T_2)^{1/q} \right]^q; \quad (68)$$

$$\underline{\underline{S_3}} = \Delta S_{10} + \Delta S_{21} + \Delta S_{32} = (\Delta t)^q \cdot \left[f(T_1)^{1/q} + f(T_2)^{1/q} + f(T_3)^{1/q} \right]^q; \quad (69)$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$S_n = \Delta S_{10} + \Delta S_{21} + \ldots + \Delta S_{n,n-1} =$$

$$\underline{\underline{S_n}} = (\Delta t)^q \cdot \left[f(T_1)^{1/q} + f(T_2)^{1/q} + \ldots + f(T_n)^{1/q} \right]^q \quad (70).$$

Mit der Abkürzung $f(T_n) = A \cdot e^{-\frac{q \cdot Q}{R \cdot T_n}}$ und Gl. 70 ergibt sich

$$S = S_N = (\Delta t)^q \cdot \left[\sum_{n=1}^{N} (A \cdot e^{-\frac{q \cdot Q}{R \cdot T_n}})^{1/q} \right]^q \quad \text{oder}$$

$$S = A \cdot (\Delta t)^q \cdot (\sum_{n=1}^{N} e^{-\frac{Q}{RT_n}})^q \quad (71).$$

Aus Gl. 71 folgt durch Radizieren

$$S^{1/q} = A^{1/q} \cdot \Delta t \cdot \sum_{n=1}^{N} e^{-\frac{Q}{RT_n}} \qquad (71\ a).$$

Aus der Konstanz der Aufheizgeschwindigkeit $\Delta T / \Delta t$ ergibt sich die Beziehung

$$\Delta t = B \cdot \Delta T, \qquad (72)$$

wobei B = const.

Für Gl. 71 a ergibt sich mit Gl. 72

$$S^{1/q} = A^{1/q} \cdot B \cdot \Delta T \cdot \sum_{n=1}^{N} e^{-\frac{Q}{RT_n}} = \underbrace{B \cdot A^{1/q}}_{C} \cdot \sum_{n=1}^{N} \left(e^{-\frac{Q}{RT_n}} \cdot \Delta T\right) \qquad (71\ b).$$

Aus $\sum_{n=1}^{N} \left(e^{-\frac{Q}{RT_n}} \cdot \Delta T\right)$ wird im Grenzübergang ($\Delta T \rightarrow 0$)

das unbestimmte Integral $\int_{T_o}^{T} e^{-\frac{Q}{RT'}} dT'$.

Gl. 71 b nimmt damit die Form

$$S^{1/q} = C \cdot \int_{T_o}^{T} e^{-\frac{Q}{RT'}} dT' \qquad (71\ c)$$

an. Durch Differenzieren der Gl. 71 c auf beiden Seiten nach dT erhält man

$$\frac{d}{dT}\left(S^{1/q}\right) \sim e^{-\frac{Q}{RT}} \qquad (73)$$

oder

$$S^{1/q-1} \cdot \frac{dS}{dT} \sim e^{-\frac{Q}{RT}} \qquad (73\ a).$$

Mit Gl. 73 a wurde die Möglichkeit erhalten, die Aktivierungsenergie Q graphisch zu gewinnen.

In Analogie zu den Gleichungen 21, 22, 22 a (Seite 32 und 34), mit deren Hilfe über die Beziehung

$$\frac{\Delta \ln t}{\Delta \left(\frac{1}{T}\right)} \sim \frac{Q}{R} \qquad (22\ b)$$

Q ermittelt werden kann, ergibt sich durch Logarithmieren der Gl. 73 a und anschließende Umformung in einen Differenzenquotienten zur Durchführung der entsprechenden graphischen Auswertung

$$\frac{\Delta (\ln P)}{\Delta \left(\frac{1}{T}\right)} \sim -\frac{Q}{R}, \qquad (74)$$

wobei das Produkt $S^{1/q-1} \cdot (dS/dT)$ mit P abgekürzt wurde.

Mit der Annahme eines thermisch aktivierten Prozesses, also q = const (siehe Seite 117), muß also für den Exponenten 1/q-1 derjenige Wert ermittelt werden, für den sich bei Eintragung der P-Werte in ein lnP/(1/T)-Diagramm eine Gerade ergibt.
Aus $\Delta (\ln P)/\Delta (1/t) = \text{const}$ kann somit nach Gl. 74 die Aktivierungsenergie Q erhalten werden.

Dieses Verfahren soll anhand von Bild 43 näher erläutert werden:
Allein das etwa zwischen 220° C und 280° C liegende Kurvenstück (Anstiegszone!) der Kurve K II von Bild 43 (gestrichelte vertikale Begrenzungslinien) ist für die sinterkinetische Erfassung des Anfangsstadiums der Sinterung interessant.
Der Temperaturbereich 220° C - 280° C wird in sechs Intervalle zu je 10° C Intervallbreite zerlegt:

/220 - 230/ /230 - 240/ /240 - 250/ /250 - 260/ /260 - 270/ /270 - 280/

Für die Intervallmittelpunkte

225 235 245 255 265 275° C

werden die zugehörigen S-Werte ($\equiv J_2$, siehe Seite 115) der Kurve K II entnommen.

Die entsprechenden Werte dS/dT werden mit guter Näherung durch Bildung der Differenzenquotienten $\Delta S/\Delta T$ erhalten:

$$\frac{S(230^{\circ}\,C) - S(220^{\circ}\,C)}{230^{\circ}\,C - 220^{\circ}\,C}, \quad \frac{S(240^{\circ}\,C) - S(230^{\circ}\,C)}{240^{\circ}\,C - 230^{\circ}\,C}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots .$$

Zur Ermittlung des Exponenten 1/q-1 wird eine Art Intervallschachtelung vorgenom-

men:

Zunächst bildet man mit den sechs - wie vorstehend erhaltenen - Wertepaaren S, $\Delta S/\Delta T$ die entsprechenden Produkte $S \cdot (\Delta S/\Delta T)$; damit wurde als erste Näherung für den Exponenten $1/q-1$ der Wert 1 gesetzt (oder $q = 0,5$).

Je nach der Krümmung der Kurve, die durch Eintragung der Wertepaare $S \cdot (\Delta S/\Delta T)$, $1/\Delta T$ in ein $\ln \left\{ \left[S \cdot (\Delta S/\Delta T) \right] / (1/\Delta T) \right\}$ - Diagramm erhalten wird, nimmt man nun als zweite Näherung für $1/q-1$ entweder den Wert 0,5 oder 1,5.

Eine wiederholte Anwendung dieses Verfahrens zur Annäherung des gesuchten Wertes für $1/q-1$ (Iterationsverfahren) führt in den meisten Fällen sehr schnell zum Ziel. Mit dem Erhalt der o.g. Geraden und damit ihrer Steigung ist gleichzeitig die Gewinnung der gesuchten Aktivierungsenergie Q (siehe Gl. 74, Seite 121) erfolgt.

Im Fall der Kurve K II von Bild 43 wird für $1/q-1$ der Wert 0,9 (oder $q \approx 0,53$) und für Q der Wert 49,2 kcal erhalten (siehe auch Tafel 12).

Die Diskussion der für verschiedene Metallpulver erhaltenen Aktivierungsenergien erfolgt im nächsten Abschnitt.

5.23 Temperatur des Sinterbeginns und Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Pulverart und Sinteratmosphäre

Mit der im vorhergehenden Abschnitt 5.22 beschriebenen Methode zur Gewinnung von Aktivierungsenergien für das Anfangsstadium der Sinterung wurden für Cu-Pulver verschiedener Teilchengröße die in Tafel 12 zusammengestellten Resultate erhalten.

Zur Erläuterung der Meßatmosphäre "Luft" (Spalte 3) sei bemerkt, daß sich in den zugeschmolzenen Probenröhrchen (siehe Ziff. 4.2) bei einer Meßtemperatur von 250° C nach einer Überschlagsrechnung ein Gasdruck von etwa 1,5 bis 2,5 atü einstellt. Dieser Druckanstieg resultiert aus dem Frhitzen der eingeschlossenen Gase (V = const) und der Freisetzung der von den Pulvern adsorbierten Gase. Aufgrund der im allgemeinen höheren 0_2-Affinität im Vergleich zu der von N_2 bei Metallpulvern dürfte der 0_2-Anteil der Meßatmosphäre höher sein als derjenige der atmosphärischen Luft.

Tafel 12: Aktivierungsenergien Q und Exponenten q für verschiedene Kupferpulver (als HF-Übertragerkern) sowie die zugehörigen Temperaturen T_A des beginnenden Anstiegs des Sekundärstromes

Metallpulver Qualität	mittlere Korngröße [µm]	Meß-atmosphäre	T_A [°C]	q	Q [kcal]
Cu[1]	48	Luft[2]	210	0,53	49,2
			175[3]	0,56	44,8
	67		285	0,4	35,7
	82		235	0,39	35,1
			165[3]	0,43	31,8
	95		225	0,34	23,5
	120		245	0,36	20,9
			180[3]	0,38	20,4

1) Siehe Tafel 1 a

2) Siehe Text Seite 122

3) Handpreßdruck Seite 124

Ergebnisse:

1. Temperatur T_A des beginnenden Anstiegs des Sekundärstromes (Sinterbeginn!)

Die Werte T_A schwanken zwischen 210° C und 285° C (bei Schüttdichte der Pulverproben, siehe Ziff. 4.2).

Bei Verdichtung der Pulverproben mittels Anwendung von Handpreßdruck, was bei Cu-Pulver (siehe Tafel 12, Spalte 4) zusätzlich durchgeführt wurde, ergeben sich erheblich niedrigere Werte für T_A (165° C bis 180° C).

Daraus folgt, daß sich das Vorhandensein einer gewissen Vorspannung im Pulverkörper (durch Pressen!) sinterfördernd auswirkt.

2. Aktivierungsenergie Q

Mit zunehmender Teilchengröße der Cu-Pulver ergibt sich eine starke Abnahme der Werte Q; es besteht näherungsweise umgekehrte Proportionalität zueinander.

Der mittlere Fehler der Q-Werte wurde zu $\pm$ 2 % ermittelt.

Die Anwendung von Preßdruck (Handpreßdruck) bei der Probenherstellung mit der Folge der Erniedrigung von T_A (siehe obenstehende Nr. 1) führt zwar zu einer meßbaren Erniedrigung von Q, der aber in Anbetracht des zu berücksichtigenden mittleren Fehlers von $\pm$ 2 % nicht allzu große Aussagekraft zukommen kann.

3. Exponent q

Die Werte des Exponenten q erniedrigen sich mit zunehmender Teilchengröße der Cu-Pulver, jedoch nicht systematisch. Es scheint ab der Teilchengröße 67 µm eine Art Einpendeln der Werte q auf den gemeinsamen Mittelwert 0,38 vorzuliegen.

Tafel 13 zeigt für einige Metallpulver bzw. deren Mischungen den Einfluß der Meßatmosphäre auf T_A, Q und q. Als Meßatmosphären wurden H_2-Gas und atmosphärische Luft (Glasröhrchen einseitig offen!) sowie Luft (Glasröhrchen beidseitig zugeschmolzen, siehe Seite 24 und122) verwendet.

Ergebnisse:

1'. T_A

Für das Aufheizen von Fe-Pulver im H_2-Gas ergibt sich für T_A der überraschend niedrig erscheinende Wert 230° C.

Cu-Pulver zeigt die günstigsten Sintereigenschaften bei Erhitzen in einem abge-

Tafel 13: Aktivierungsenergien Q und Exponenten q für verschiedene Metallpulver (als HF-Übertragerkern) sowie die zugehörigen Temperaturen T_A des beginnenden Anstiegs des Sekundärstromes bei verschiedenen Sinteratmosphären

Metallpulver Qualität	mittlere Korngröße [µm]	Meßatmospähre	T_A [°C]	q	Q [kcal]
Fe[1]	60	H_2	230	0,5	64,3
Cu[2]	48	Luft[6]	345	0,44	51,9
		H_2	290	0,33	82,7
			210	0,53	49,2
Zn[3]	40		170	0,76	45,5
Cu/Zn (50/50)	48 / 40	Luft[7]	205	0,57	63,4
Ni[4]	11		300	0,22	80,7
Ni[5]	10		310	0,67	63

1) Technisches Eisenpulver RZ-150 (Mannesmann-Pulvermetall AG)

2) Siehe Tafel 1 a

3) Zinkpulver nicht mehr bekannter Herkunft

4) Siehe Tafel 1 b

5) Karbonylnickel C (Fa. Schuchardt)

6) Atmosphärische Luft

7) Siehe Text Seite 122

schlossenen Luftvolumen (T_A = 210° C), die schlechtesten in atmosphärischer Luft (T_A = 345° C). Bemerkenswert ist die wenig sinterfördernde Wirkung der H_2-Schutzgasatmosphäre (T_A = 290° C).

Beim Aufheizen der Cu/Zn(50/50)-Pulvermischung in einem abgeschlossenen Luftvolumen ergibt sich für T_A der Wert 205° C, der etwa dem der Pulverkomponente mit dem höheren T_A-Wert (Cu: T_A = 210° C) entspricht.

Für die beiden Ni-Pulver unterschiedlicher Qualität wird näherungsweise der gleiche T_A-Wert erhalten.

2'. Q

Der für Fe ermittelte Wert von 64,3 kcal liegt im Rahmen der von K. Torkar und H. Neuhold[13] auf Grund theoretischer Überlegungen erhaltenen Werte für die Volumenselbstdiffusion von α-Fe.

Die für Cu in atmosphärischer Luft und in einem abgeschlossenen Luftvolumen erhaltenen Werte (51,9 bzw. 49,2 kcal) liegen nahe bei dem Q-Wert für die Volumenselbstdiffusion von Cu (siehe auch Seite 90). Bei Verwendung von H_2 als Schutzgas ergibt sich ein überraschend hoher Q-Wert (82,7 kcal).

Bemerkenswert hoch liegen ferner die Werte für Zn- bzw. Cu/Zn(50/50)-Pulver.

Die Q-Werte für die beiden Ni-Pulver liegen in der Nähe des Wertes für die Volumenselbstdiffusion.

3'. q

Die Exponenten q streuen sehr stark (0,22 - 0,76) und lassen eine Systematik z.B. hinsichtlich einer funktionalen Beziehung zu den entsprechenden Q- oder T_A-Werten nicht erkennen.

Diskussion der Ergebnisse:

Zu 1. (Seite 124)

Die Streuung der T_A-Werte - insbesondere unter dem Gesichtspunkt der sinterfördernden Wirkung einer bei der Probenherstellung (Verdichtung durch Handpreßdruck) sich ergebenden Vorspannung - läßt vermuten, daß die Druckbelastung im Bereich der Metallpulver-Kontaktpunkte in Verbindung mit einer Temperaturerhöhung das Sinterverhalten entscheidend beeinflußt.

Zu dieser Vorspannung addieren sich bei Temperaturerhöhung weitere Druck- und Scherspannungen im Bereich der Teilchen-Kontaktpunkte, verursacht durch die Wärmeausdehnung der Metallpulverteilchen.
Aufgrund der im allgemeinen im Mikrobereich liegenden Flächenquerschnitte der Teilchen-Kontaktpunkte ist lokal mit dem Auftreten sehr hoher Druck und Scherspannungen zu rechnen.
Dies kann im Bereich der Kontaktstellen (bei Vorliegen günstiger Voraussetzungen in bezug auf die Oberflächengeometrie und die jeweilige Richtung der Druck- und Scherkräfte!) zu einem Aufbrechen der Oxydhaut an der Oberfläche der Metallpulverteilchen oder zu Fließprozessen[22, 23] ganzer Gitterbezirke - eventuell bevorzugt entlang vorhandener Korngrenzenflächen (niedrigere Energieschwelle) - führen.

Der steile Anstieg des Sekundärstroms J_2 mit Erreichen der Temperatur T_A ist u.a. die Folge einer ebenso starken Zunahme der Wirbelstromverluste im Bereich der Pulverprobe. Dies setzt eine erhebliche Verringerung des elektrischen Übergangswiderstandes im Bereich der Pulverkontaktstellen (Metalloxydschichten!) voraus und zwar derart, daß weitgehendst rein metallische Kontakte ausreichender mechanischer Stabilität zustandekommen.
Die letztgenannte Forderung der mechanischen Stabilität der Kontakte erscheint nur realisierbar, wenn im Bereich der Kontaktpunkte eine gewisse Oberflächenrauhigkeit gegeben ist, so daß durch Einrasten von Oberflächenerhebungen in Oberflächensenken eine Art Verzahnung erhalten wird. Zur Ausbildung von Brückenbindungen (Hälsen!) zwischen den Metallpulverteilchen, was doch einen beachtlichen Materietransport durch Diffusion voraussetzt, kann es hier in Anbetracht der niedrigen Temperatur und relativ kurzen Sinterzeit (Zeitspanne des Aufheizens!) nicht kommen.

Zu 2. (Seite 124)
Die ermittelten Aktivierungsenergien stellen Pauschalwerte dar und setzen sich dementsprechend aus den Anteilen der Aktivierungsenergien verschiedener Diffusionsarten bzw. Atombewegungsmechanismen zusammen.
Im vorliegenden Fall wird man es in erster Linie mit zwei Sinter- bzw. Transportmechanismen zu tun haben:
Fließprozesse ganzer Gitterbezirke bevorzugt entlang von Korngrenzenflächen
und

Oberflächenwanderung von Atomen im Bereich der Verzahnungsstellen der Teilchen-Kontaktstellen.

Die Oberflächenwanderung dürfte trotz ihrer begrenzten Beitragsmöglichkeit zum Materietransport bewirken, daß im Bereich der Teilchen-Kontaktpunkte (Verzahnungsstellen) Unebenheiten, Hohlräume, Zwischenräume u. dgl. eingeebnet bzw. weitgehend aufgefüllt werden, was zur Erhöhung der mechanischen Stabilität des Pulverkörpers (Klebe- oder Kitteffekt!) führt.

Die Abnahme des Wertes Q mit zunehmender Teilchengröße der Cu-Pulver dürfte im Zusammenhang stehen mit der Abnahme des Gehaltes an gebundenem O_2 (insbesondere im Bereich der Oberfläche der Pulverteilchen; siehe hierzu auch Tafel 1 a).

Bei den kleineren Teilchendurchmessern der Pulver sind vergleichsweise stärkere und stabilere Metalloxyd-Oberflächenschichten gegeben, so daß überwiegend Fließprozesse - ausgelöst durch hohe Scherspannungen - geeignet und notwendig sind, um Metall-Metall-Kontakte zu erhalten.
Demgegenüber kann bei einer schwächeren Metalloxyd-Oberflächenschicht (zunehmende Teilchengröße!) bereits die unmittelbare Druckanwendung im Bereich der Kontaktstelle (in Richtung der Flächennormalen!) zum Aufbrechen dieser Schicht führen.

Der prozentuale Anteil der Aktivierungsenergie der o. g. Fließprozesse (wahrscheinlich relativ hoher Wert) an der ermittelten pauschalen Aktivierungsenergie Q dürfte deshalb mit zunehmender Teilchengröße kontinuierlich zurückgehen. Dies führt - wie Tafel 12 zeigt - zu einer gleichsinnigen Abnahme der Q-Werte, da nunmehr der prozentuale Anteil der Aktivierungsenergie der Oberflächenwanderung als Beitrag wieder stärker ins Gewicht fällt.

Die durch Anwendung von Preßdruck (Handpreßdruck) erreichte Verschiebung der T_A-Werte zu erheblich niedrigeren Temperaturen - bei demgegenüber nur mäßiger Beeinflussung der Q-Werte - läßt vermuten, daß allein die dem Verkleben der Pulverteilchen zeitlich vorhergehenden Prozesse, wie z. B. Adhäsion bei gleichzeitiger partieller Oxydschichtbefreiung im Bereich der Kontaktpunkte, begünstigt werden.

Zu 1'. (Seite 124)

Der beim Aufheizen von Fe-Pulver im H_2-Gas erhaltene niedrige Wert für T_A (= 230° C) läßt sich am einfachsten mit der Annahme einer relativ hohen chemi-

schen Affinität des H_2 zu den verschiedenen vorkommenden Fe-Oxyden (Oberflächenschicht der Pulverteilchen!) erklären. Als dabei mögliche chemische Reaktionen sind zu nennen die Reduktion der Fe-Oxyde zu Fe oder eine Art von Fe-Hydroxydbildung, verbunden mit einer Auflockerung der Oberflächenschichten im Sinne einer Verringerung der Resistenz gegen Druckspannungen im Pulverkörper (Wärmeausdehnung beim Aufheizen).

Die bedeutend besseren Sintereigenschaften von Cu-Pulver in einem abgeschlossenen Luftvolumen im Vergleich zu denen in atmosphärischer Luft sind wahrscheinlich auf den erhöhten Gasdruck, weniger auf die unterschiedliche prozentuale Zusammensetzung (O_2, N_2, siehe Seite 122) der Sinteratmosphäre zurückzuführen. Dieser erhöhte Gasdruck, zum Teil bedingt durch die Freisetzung adsorbierter Gase, trägt vermutlich zur Auflockerung der Oberflächenschichten im Bereich von Hohlräumen, Spalten, Korngrenzenflächen und dgl. bei.

Die Affinität von H_2 zu Cu-Oxydverbindungen ist offensichtlich weit geringer als die zu Fe-Oxydverbindungen, da hier eine reduktionsbedingte Sinterförderung im Anfangsstadium nicht gegeben ist.

Zu 2'. (Seite 126)
Die ermittelten Aktivierungsenergien liegen im allgemeinen in der Nähe der jeweiligen Werte für die Volumenselbstdiffusion. Aufgrund dieses Zusammenhangs nunmehr auf das Dominieren der Volumenselbstdiffusion beim Verkleben der Metallpulver zu schließen, wäre nicht gerechtfertigt. Ein ins Gewicht fallender Materietransport durch Volumenselbstdiffusion erscheint unter Berücksichtigung der niedrigen Sintertemperatur und der relativ kurzen Sinterzeit (Aufheizvorgang!) ausgeschlossen.
Die erhaltenen Werte für die Aktivierungsenergien stellen demnach Mittelwerte der Aktivierungsenergien für die vorgenannten (siehe Seite 127) Fließprozesse ganzer Gitterbezirke und die Oberflächenwanderung dar.

Der Aufheizvorgang in atmosphärischer Luft bzw. in einem abgeschlossenen Luftvolumen (Seite 122) führt zwar zu unterschiedlichen T_A-Werten, aber nahezu gleichen Werten für die Aktivierungsenergie. Ein Einfluß der Sinteratmosphäre auf die Aktivierungsenergie ist demgegenüber bei H_2-Gas gegeben. Der hierbei erhaltene relativ hohe Wert für die Aktivierungsenergie (82,7 kcal) wäre erklärbar einmal

durch einen Rückgang des prozentualen Anteils der Oberflächenwanderung (Behinderung durch den chemischen Vorgang der Metalloxydreduktion!) und zum andern durch eine Erhöhung der Energieschwelle für das Ingangkommen von Fließprozessen.

5.24 Vergleich der HF-Energieübertragung von gepreßten, ungesinterten und gesinterten Pulverproben bei Zimmertemperatur

In Tafel 14 sind für gepreßte (3 t/cm^2) Al- und Cu-Pulver bei zwei verschiedenen Energien im Primärkreis (3 bzw. 5 Skt) die Werte des Sekundärstroms J_2 bei Zimmertemperatur für die ungesinterten und unterschiedlich gesinterten Proben angegeben.

Die für die ungesinterten Proben erhaltenen Resultate zeigen, daß durch eine Preßdruckanwendung von 3 t/cm^2 metallische Kontakte zwischen den Pulverteilchen in ausreichender Zahl, so daß eine meßbare elektrische Leitfähigkeitserhöhung (Wirbelstromverluste $\rightarrow$ Energieübertragung) die Folge wäre, nicht zustandekommen. Nicht auszuschließen ist dagegen eine metallische Kontaktbildung lediglich während der Zeitdauer der Preßdruckeinwirkung.

Al-Pulver zeigt - vermutlich durch die hohe Widerstandsfähigkeit der Al-Oxydschicht im Oberflächenbereich der Pulverteilchen bedingt - im Vergleich zu Cu-Pulver die weitaus schlechteren Sintereigenschaften. Erst mehrstündiges Sintern bei 550^o C führt zu einem Verkleben der Pulverteilchen (Sekundärstromanstieg!).

Bei Cu-Pulver wird demgegenüber bereits bei der relativ niedrigen Sintertemperatur 300^o C Kontaktbildung beobachtet. Eine gleichlange Sinterung bei 400^o C oder 450^o C führt praktisch zu den gleichen J_2-Werten (also Konstanz der Energieübertragungseigenschaften!). Nach mehrstündiger Sinterung bei 550^o C werden jedoch etwas kleinere J_2-Werte erhalten, die wahrscheinlich auf gewisse Strukturveränderungen in den Pulverpreßlingen (z. B. partieller Spannungsausgleich, Rekristallisation) zurückzuführen sind.

Tafel 14: HF-Energieübertragung von gepreßten (3 t/cm^2), ungesinterten und gesinterten Al- und Cu-Pulverproben bei Zimmertemperatur

Metallpulver-proben		Sender-intensität [Skt]	Sekundärstrom in Skt				
				gesintert			
Qualität	mittlere Korngröße [µm]		unge-sintert	15 min bei 300° C	15 min bei 400° C	15 min bei 450° C	10 h bei 550° C
Al [1]	60	3	2,7	2,6	2,7	2,7	58,5
		5	4,6	4,6	4,7	4,6	102,5
Cu [2]	48	3	2,6	68,5	69	68,5	60,5
		5	4,5	118	117,5	118	101

1) Hergestellt von der Fa. Mannesmann Pulvermetall AG

2) Siehe Tafel 1 a

6. Zusammenfassung

A. Zweikomponentensystem Ni/Cu(15)

I. Ziel der Untersuchungen, die bewußt mit technischen Metallpulvern - sogenannten realen Pulvern - durchgeführt wurden, war die sinterkinetische Analyse des durch spezielle Sinterbehandlungen bewirkten Homogenisierungsprozesses (Mischkristallbildung).
Durch systematische Änderung der Korngröße und damit der geometrischen Masseverteilung der leichter diffundierenden Komponente Cu sollten u. a. fundierte Aussagen über Art und Wege des Materieflusses (Diffusionsmechanismen) erhalten werden.

II. Als Meßmethode zur Verfolgung des Homogenisierungsablaufes der Sinterproben wurde ein von F. Fraunberger[5] vorgeschlagenes, in der Literatur vielfach als Wechselfeldmethode bekannt gewordenes Verfahren angewendet. Dieses Meßverfahren beruht auf der Ermittlung des temperaturabhängigen Wirkwiderstandes eines Schwingkreises, der die Sinterprobe als Spulenkern enthält. Im wesentlichen sind es vier Vorteile, aufgrund derer sich die Anwendung dieser Meßmethode für die o. g. Untersuchungen als besonders geeignet erweist:
1. zerstörungsfreie Probenmessung,
2. kleine - erforderlichenfalls sogar sehr kleine - Probenmengen genügen,
3. kurze Meßzeit
und
4. ausreichend gutes Auflösungsvermögen (siehe Ziff. 5.13).

III. Aus den temperaturabhängigen Wirkwiderstandskurven wurden zum Zwecke des Vergleiches und der Analyse von Sinterzuständen Eigenschaftswerte (E, E^*) abgeleitet, deren Verwendbarkeit an einer Reihe von zu erfüllenden Forderungen geprüft wurde. Insbesondere war von den gewählten Eigenschaftswerten zu fordern, daß die durch sie vermittelten Informationen in einem quantitativen Zusammenhang mit dem tatsächlichen Sintergeschehen (Legierungsbildung!) stehen.

IV. Es wurde eine einfache Methode angegeben, um bei Sinterproben für jeweils interessierende Homogenisierungszustände zerstörungsfrei die entsprechenden Konzentrationsspektren der Legierungsverteilung ermitteln zu können.

Im vorliegenden Fall war es ausreichend, die Konzentrationsspektren der Ni-reichen Legierungsanteile zu kennen.
Die Auswertung und der Vergleich der Konzentrationsspektren - insbesondere unter dem Gesichtspunkt der systematischen Änderung der Korngröße der Cu-Komponente - führte u. a. zu folgenden Ergebnissen:

1. Die Korngrenzendiffusion (in Verbindung mit der Oberflächenwanderung) und die Oberflächendiffusion sind bei niedrigen Sintertemperaturen (bis etwa 700° C) fast ausschließlich die Träger des Diffusionsgeschehens; bis zu mittleren Temperaturen (bis etwa 850° C) haben sie noch entscheidenden Anteil am Materietransport.

2. Der mit Erhöhung der Sintertemperatur und zunehmender Länge der Sinterzeit stärker ins Gewicht fallende Vorgang der Rekristallisation im Bereich des Metallgefüges erweist sich bei Temperaturen ab etwa 800° C, insbesondere in Verbindung mit längeren Materietransportstrecken, als eine spürbare Behinderung der Korngrenzendiffusion.

3. Die gesteigerte sinterkinetische Wirksamkeit einer höheren Sintertemperatur (ab etwa 950° C; Volumendiffusion!) ist mit zunehmender Sinterzeit und Korngröße der Cu-Komponente nicht mehr gegeben. Dies ist in erster Linie auf die Verlängerung der durchschnittlichen Materietransportwege von den Materiequellen (Cu-Ni-Kontaktstellen) zu den Bereichen erhöhter Volumendiffusion (Ni-Teilchen) und den fast vollständigen Wegfall der Korngrenzendiffusion zurückzuführen.

4. Das Auftreten von Konzentrationsmaxima in den Legierungsspektren, deren Lage nicht mit der der Endkonzentration zusammenfällt, wird vor allem mit dem sintergeometrischen Einfluß der Diffusionsporosität - insbesondere im Bereich kleinerer Cu-Teilchen (Löcherbildung durch relativ geringe Materiereserve der Kontaktstellen) - begründet. Hierbei werden durch Unterbrechungen des Materieflusses (Cu) in bestimmte Mikroprobenbereiche in diesen sozusagen zwangsweise "eingefrorene" Konzentrationsverhältnisse erzeugt.

5. Die überdurchschnittlich zahlreich bei dem Legierungsanteil mit rund 13 Gew.% Cu gefundenen Konzentrationsmaxima wurden mit dem Auftreten einer stabilen Überstruktur der Zusammensetzung Ni_7Cu im Mischkristallgitter (entsprechend einem Cu-Gehalt von 13,4 Gew.% oder 12,5 At.%) erklärt.

V. Für die ermittelten Werte der pauschalen Aktivierungsenergien des Homogenisierungsprozesses, die zwischen ca. 16 und 57 kcal liegen, konnte eine Zerlegung in prozentuale Anteile verschiedener möglicher Diffusionsarten angegeben werden. Eine Analyse dieser Werte unter dem Gesichtspunkt der Variation der Korngröße der Cu-Komponente führte u. a. zu nachstehenden Ergebnissen:

1. Der Korngrenzendiffusion kommt bis zu mittleren Sintertemperaturen (etwa 850° C) für kleine bis mittlere Teilchendurchmesser der Cu-Komponente (48 - 120 μm) eine maßgebliche Bedeutung hinsichtlich ihres Beitrages zum Diffusionsgeschehen zu.

2. Die Oberflächendiffusion ist bei der gewählten Geometrie der Zusammensetzung der beiden Pulverkomponenten neben der Oberflächenwanderung die entscheidende Diffusionsart des Materietransportes zu den Diffusionszentren (Ni-Teilchen).

Für die kleinste verwendete Cu-Korngröße (48 μm) ist der prozentuale Anteil der Oberflächendiffusion von niedrigen bis zu hohen Sintertemperaturen (600 - 1000° C) relativ konstant (21 - 25 %). Mit zunehmender Cu-Korngröße ($\rightarrow$ 335 μm) und Sintertemperatur ($\rightarrow 1000^{\circ}$ C) pendeln sich die prozentualen Anteile der Oberflächendiffusion auf etwa 35 % ein.

3. Mit zunehmender Sintertemperatur ergibt sich ein starker Anstieg der Anteile der Volumendiffusion des Cu und des Ni. Im Bereich der Sintertemperaturen um 900° C und 1000° C erfolgt der Anstieg des Anteils der Volumendiffusion des Ni insbesondere für die kleinen bis zu mittleren Cu-Korngrößen (48 - 120 μm) geradezu sprunghaft.

VI. Für die sinterkinetischen Einflüsse von Sintertemperatur und Cu-Korngröße wurde die empirische Beziehung

$$(T_S - T) \cdot d(Cu)^{0,36} = \text{const oder } (T_S - T)^{2,8} \sim \frac{1}{d(Cu)}$$

mit $T_S = 1670^{\circ}$ K gefunden.
Hieraus ist der dominierende Einfluß der Sintertemperatur gegenüber dem reziproken Teilchendurchmesser ersichtlich.

VII. Durch ein einfaches Sinterexperiment wurden das Auftreten der Korngrenzendiffusion und ihre Behinderung durch die Rekristallisation nachgewiesen.

B. Einkomponentensysteme Cu, Fe, Ni, Zn

I. Zur Durchführung der Untersuchungen wurde die unter Ziff. 3.1 genannte Meßmethode dahingehend abgeändert, daß eine Transformator- oder Übertrageranordnung erhalten wurde. Mit ihr konnte die Temperaturabhängigkeit der Energieübertragung von Pulverproben während des Aufheiz- und Abkühlungsvorganges gemessen werden.

II. Für die Temperatur des Beginns des Verklebens der Metallpulver wurde in den Energieübertragungskurven jeweils ein charakteristischer steiler Kurvenanstieg erhalten.

III. Durch Zerlegung der Energieübertragungskurven in infinitesimale Isothermenteilstücke konnte eine mathematische Beziehung zwischen der Energieübertragung und der Temperatur gefunden werden, aufgrund derer die Gewinnung von Aktivierungsenergien für das Anfangsstadium des Sinterns (Verkleben der Pulver!) möglich ist.

IV. Die erhaltenen, relativ hohen Werte der Aktivierungsenergien wurden mit dem Auftreten von Fließprozessen von Gitterbezirken längs der Korngrenzenflächen - ausgelöst durch Druck- und Scherspannungen im Bereich der Teilchenkontaktstellen - begründet.

V. Mit abnehmendem O_2-Gehalt der Metallpulver (Cu) wurde eine Erniedrigung der Werte der Aktivierungsenergien erhalten.

7. Literaturverzeichnis

1) Vdovic, J.: Planseeberichte f. Pulvermetallurgie 19 (1971), Nr. 2, S. 71

2) Hausner, H. H.: Planseeberichte f. Pulvermetallurgie 11 (1963), Nr. 2, S. 59

3) Arrhenius, S.: Z. phys. Chem. 4 (1889), S. 226

4) Torkar, K. und Götz, H.: Z. Metallkde. 46 (1955), S. 371

5) Fraunberger, F.: Z. Metallkde. 46 (1955), S. 749

6) Vdovic, J.: Planseeberichte f. Pulvermetallurgie 17 (1969), Nr. 3, S. 159

7) Kuczynski, G. C. und Zaplatynskyj, J.: J. Metals 8 (1956) 2, S. 215

8) Fraunberger, F., Riedl, G. und Förg, W.: Z. Metallkde. 54 (1963), S. 710

9) Fraunberger, F. und Klockenkämper, R.: Planseeberichte für Pulvermetallurgie 11 (1963), S. 129

10) Mitsche, R., Gabler, F. und Jeglitsch, F.: 4. Plansee-Seminar, Herausgeber: Benesovsky, Reutte/Tirol 1962

11) Torkar, K. und Mariacher, H.: Z. Metallkde. 47 (1956), S. 260

12) Rockland, J. G. R.: Z. Metallkde. 58 (1967), S. 476

13) Torkar, K. und Neuhold, H.: Z. Metallkde. 52 (1961), S. 209

14) Kuczynski, G. C.: J. Metals (Trans. AIME) 185 (1949), S. 169

15) Dedrick, J. H. und Gerds, A.: J. appl. Phys. 20 (1949), S. 1042

16) Sherby, O. D. und Simnad, M. T.: Transactions ASM 54 (1961), S. 227

17) Tikkanen, M.: Planseeberichte f. Pulvermetallurgie 11 (1963), Nr. 2, S. 70

18) Hausner, H. H.: Abhandlungen der II. Internationalen pulvermetallurgischen Tagung 1966 in Prag (CSSR), Band 1, S. 109

19) Reshamwala, A. S. und Tendolkar, G. S.: Planseeberichte f. Pulvermetallurgie 19 (1971), Nr. 4, S. 205

20) Fisher, B. und Rudman, P. S.: J. appl. Phys. 32 (1961), S. 1604

21) Kimura, T. und Hisamatsu, H.: Plansee-Berichte f. Pulvermetallurgie 14 (1966), Nr. 2, S. 85

22) Gessinger, G.: Physics of Sintering 2 (1970), Nr. 1, S. 19

23) Lenel, F. V. und Ansell, G. S.: Vortrag auf der Internationalen pulvermetallurgischen Konferenz 1970 in New York

8. Anhang

Bild 6 - 12

Bild 30 - 35

Lebenslauf

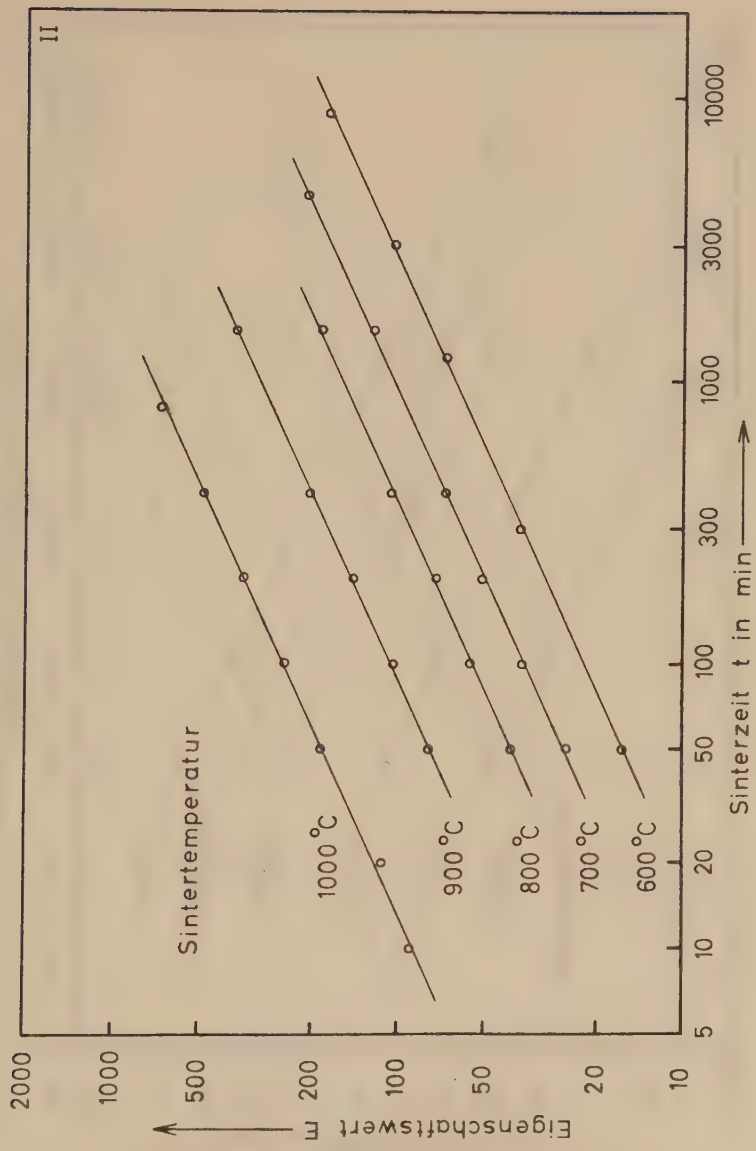


Bild 6. Sinterisothermen (Eigenschaftswert E) für die Probe II (mittlere Korngröße von Cu: 67 μm) in doppelt-logarithmischer Auftragung

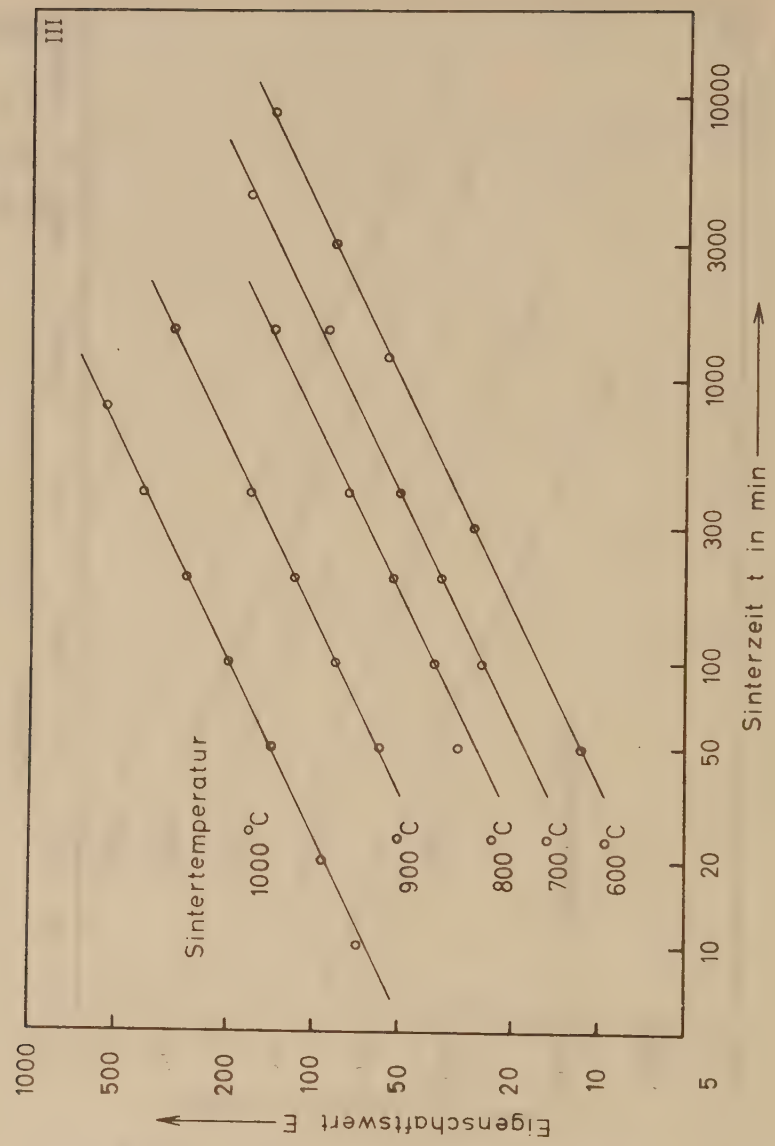


Bild 7. Sinterisothermen (Eigenschaftswert E) für die Probe III (mittlere Korngröße von Cu: 82 μm) in doppelt-logarithmischer Auftragung

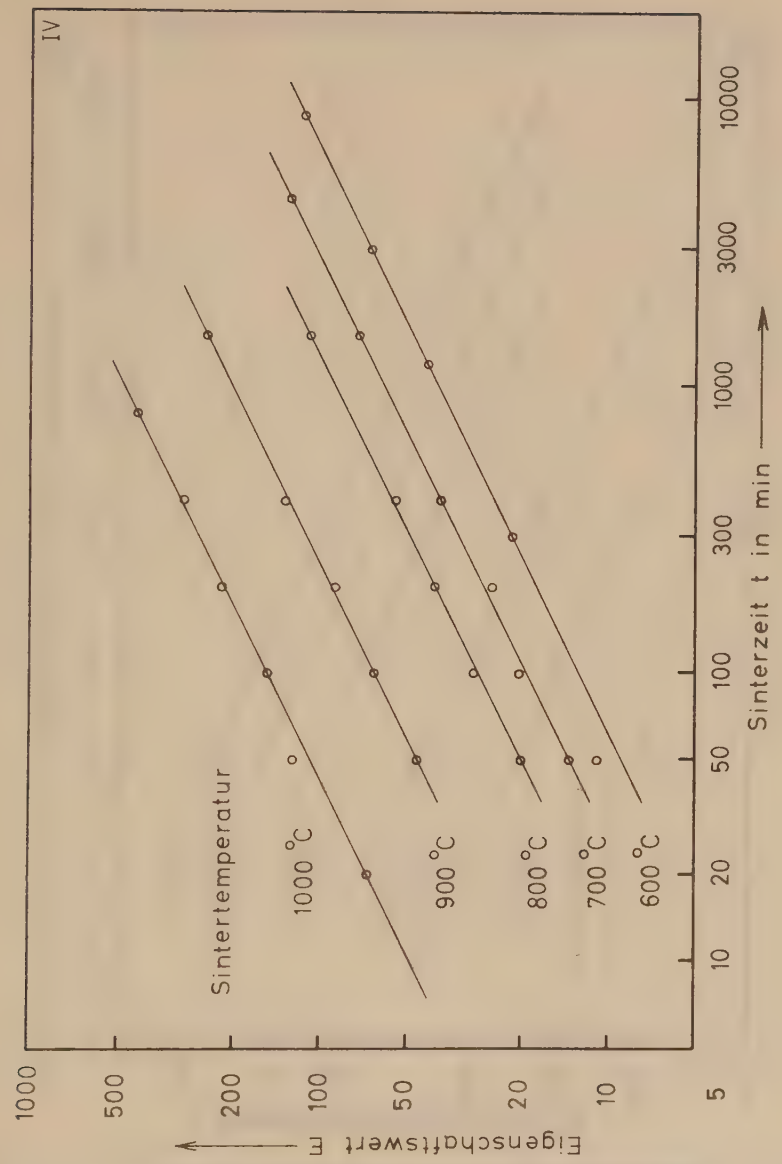


Bild 8. Sinterisothermen (Eigenschaftswert E) für die Probe IV (mittlere Korngröße von Cu: 95 µm) in doppelt-logarithmischer Auftragung

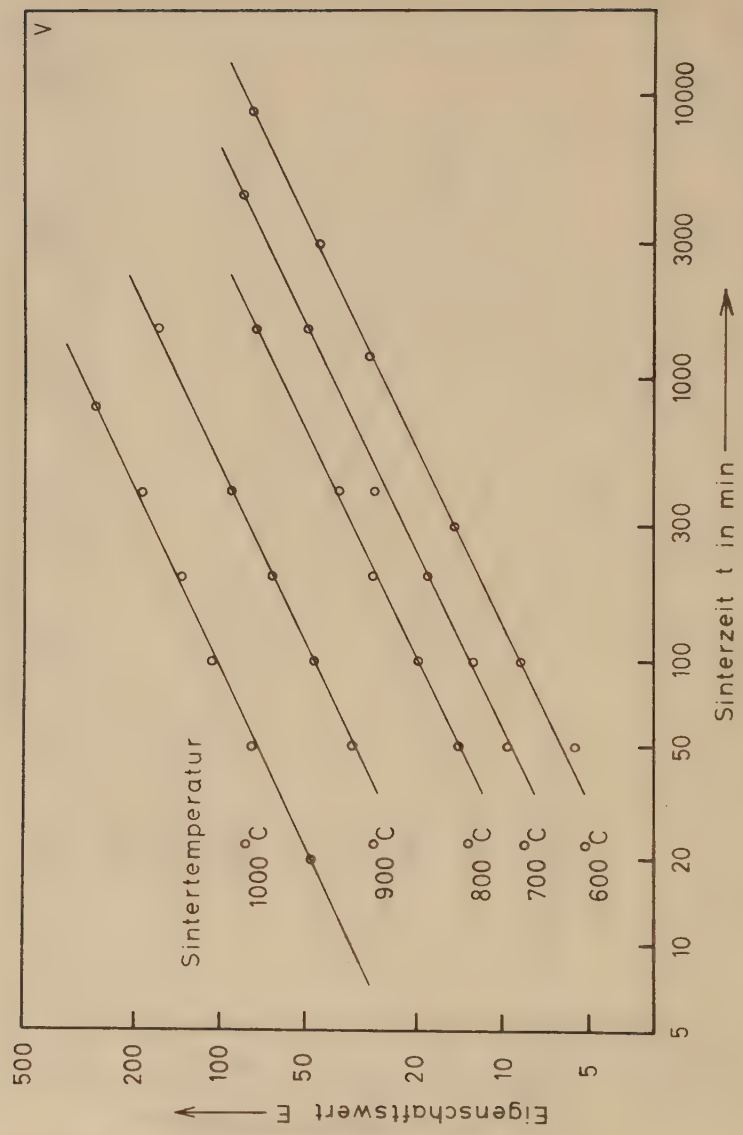


Bild 9. Sinterisothermen (Eigenschaftswert E) für die Probe V (mittlere Korngröße von Cu: 120 μm) in doppelt-logarithmischer Auftragung

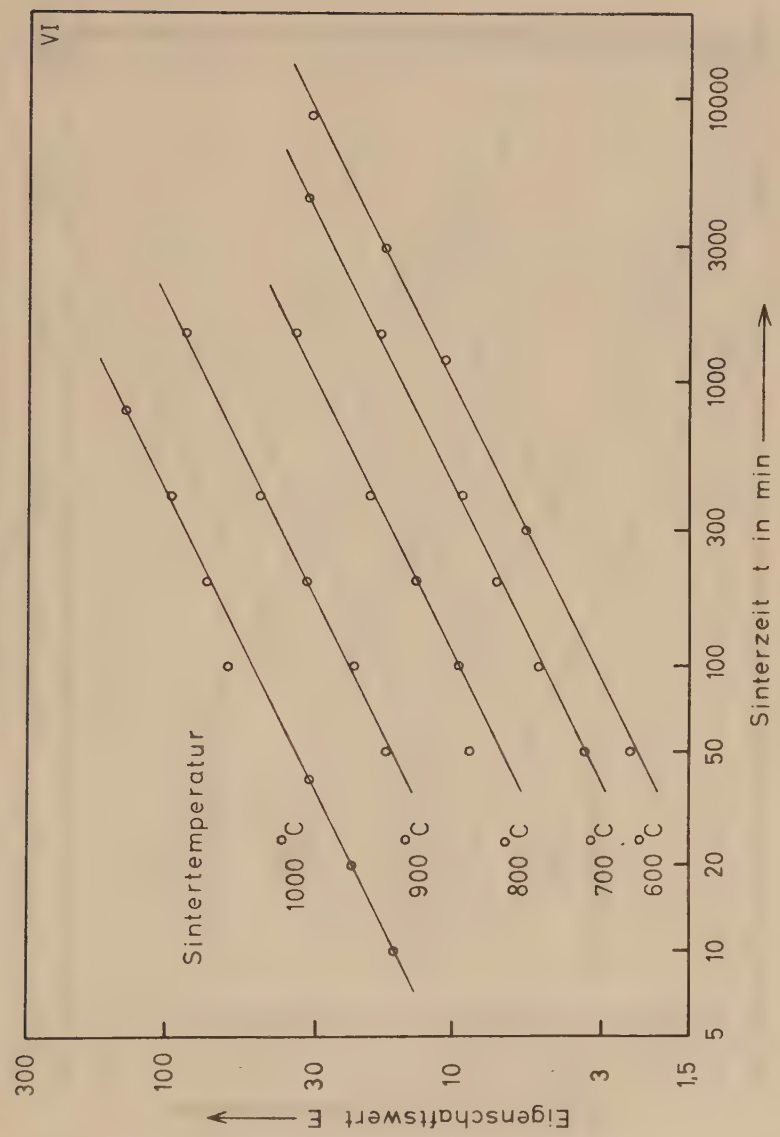


Bild 10. Sinterisothermen (Eigenschaftswert E) für die Probe VI (mittlere Korngröße von Cu: 240 μm) in doppelt-logarithmischer Auftragung

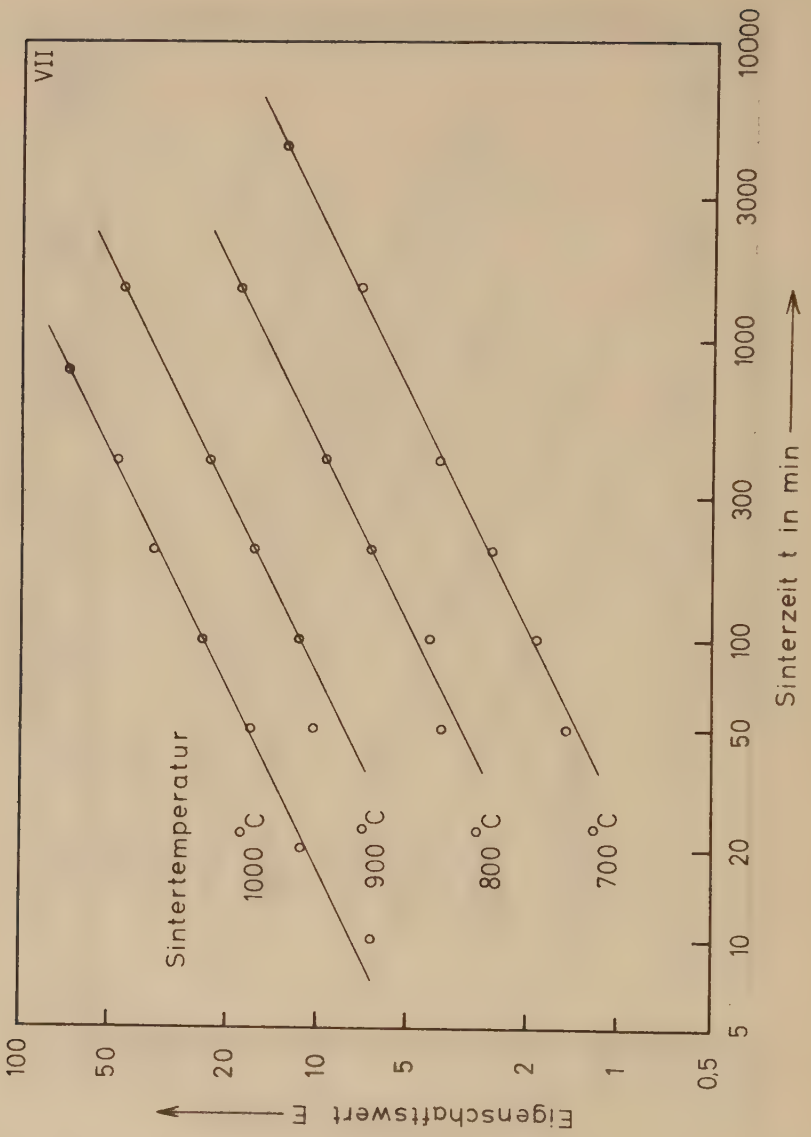


Bild 11. Sinterisothermen (Eigenschaftswert E) für die Probe VII (mittlere Korngröße von Cu: 335 μm) in doppelt-logarithmischer Auftragung

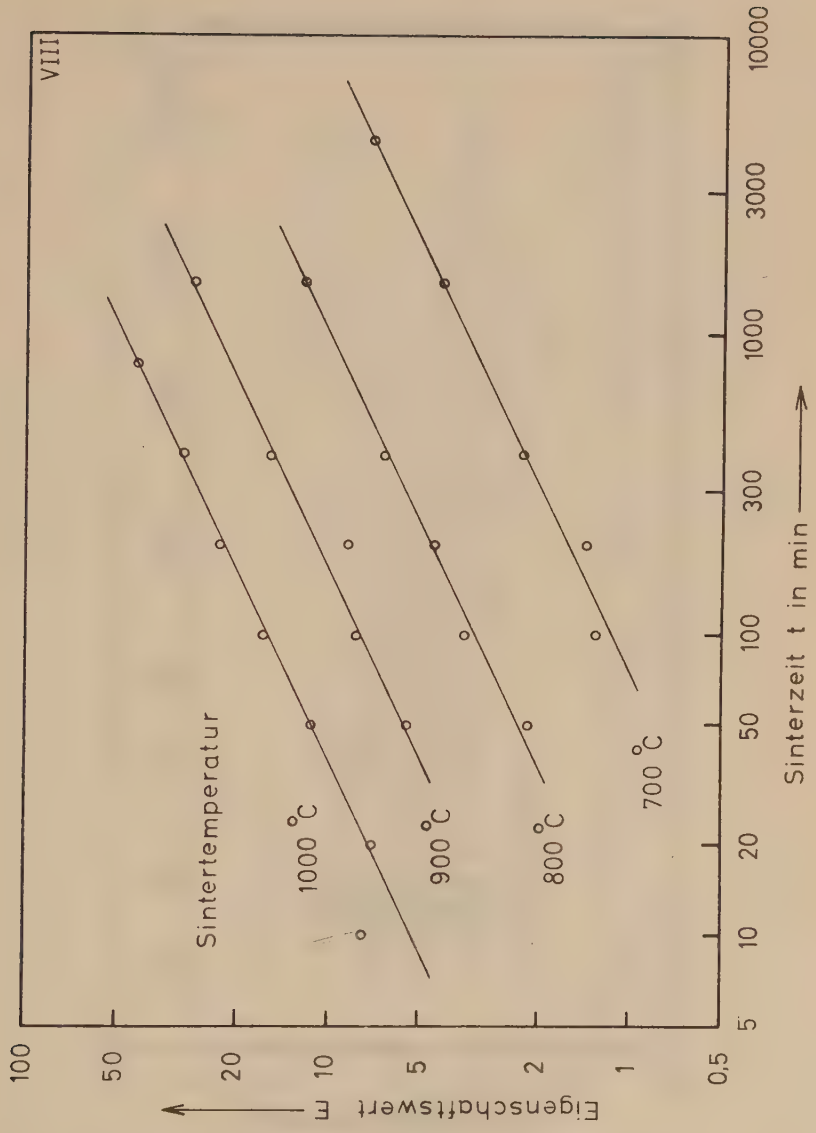


Bild 12. Sinterisothermen (Eigenschaftswert E) für die Probe VIII (mittlere Korngröße von Cu: 455 μm) in doppelt-logarithmischer Auftragung

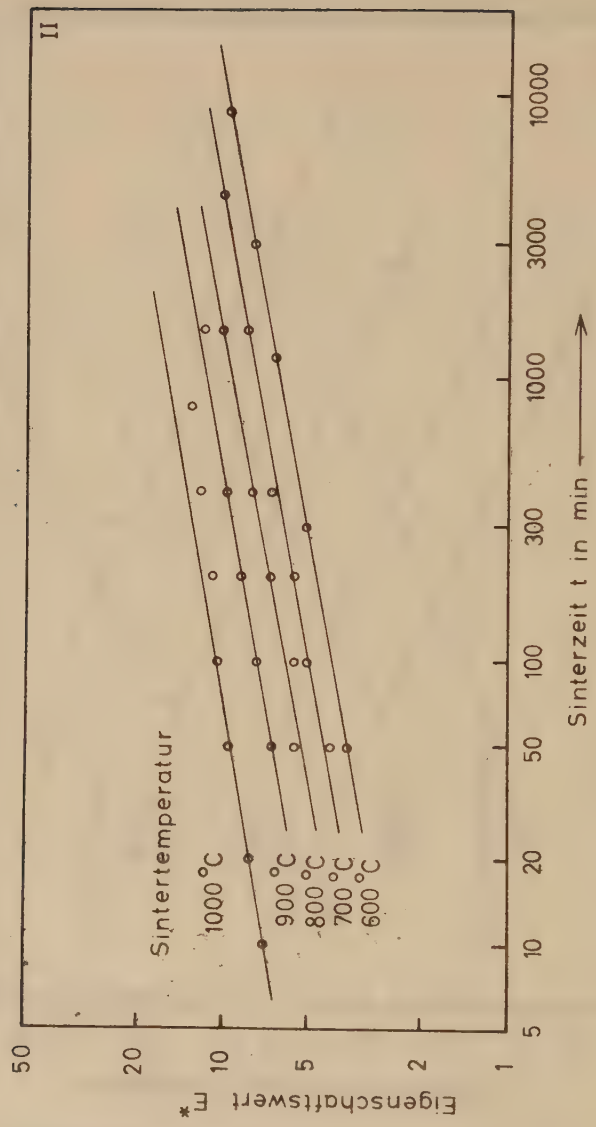


Bild 30. Sinterisothermen (Eigenschaftswert E^*) für die Probe II (mittlere Korngröße von Cu: 67 μm) in doppelt-logarithmischer Auftragung

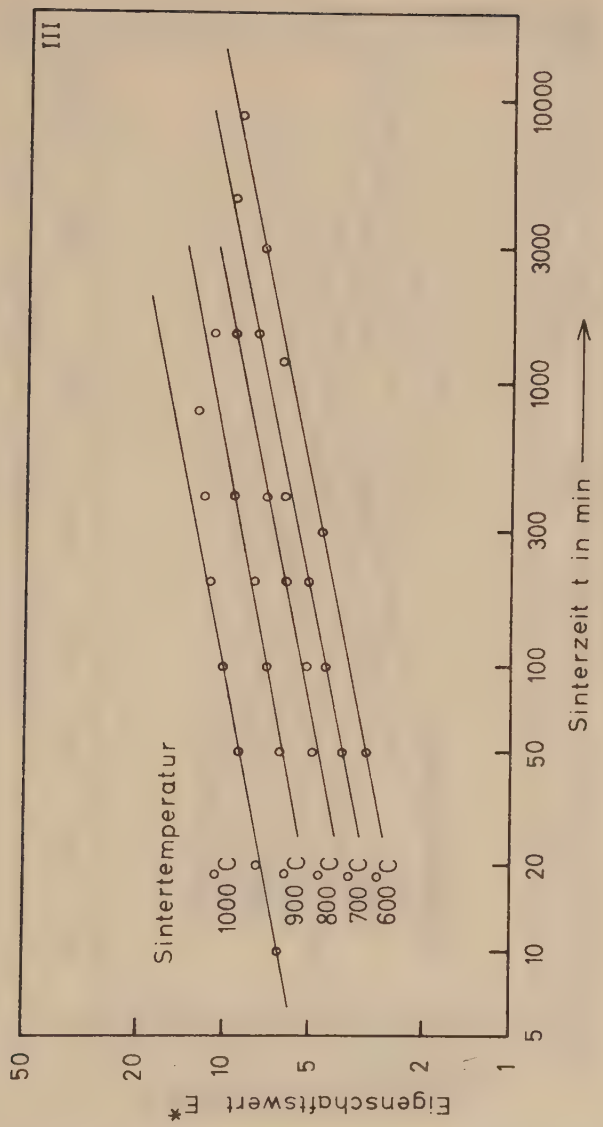


Bild 31. Sinterisothermen (Eigenschaftswert E^*) für die Probe III (mittlere Korngröße von Cu: 82 μm) in doppelt-logarithmischer Auftragung

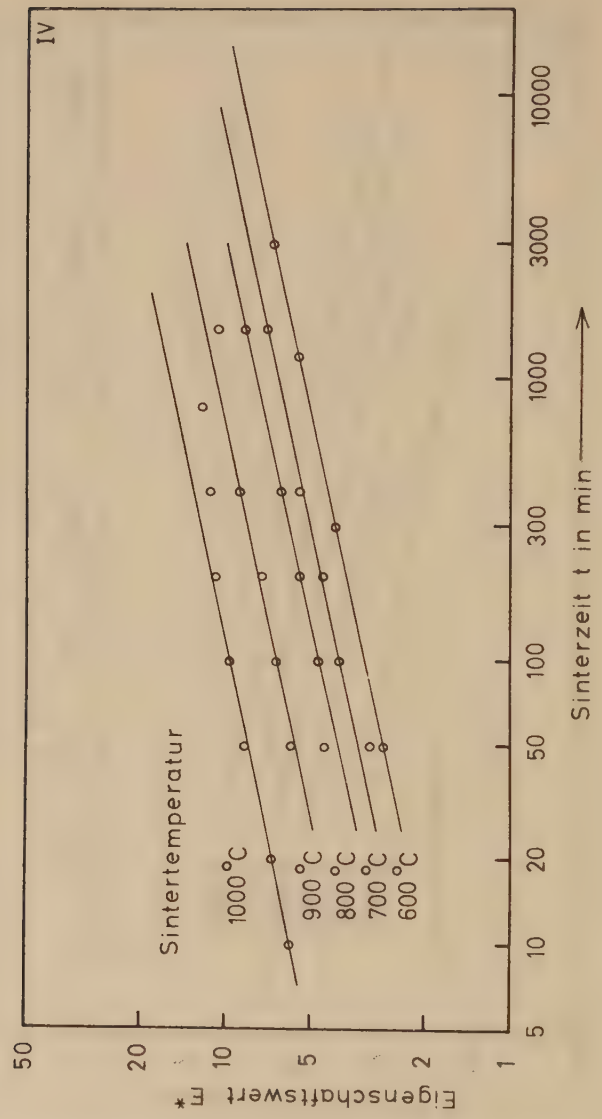


Bild 32. Sinterisothermen (Eigenschaftswert E*) für die Probe IV (mittlere Korngröße von Cu: 95 μm) in doppelt-logarithmischer Auftragung

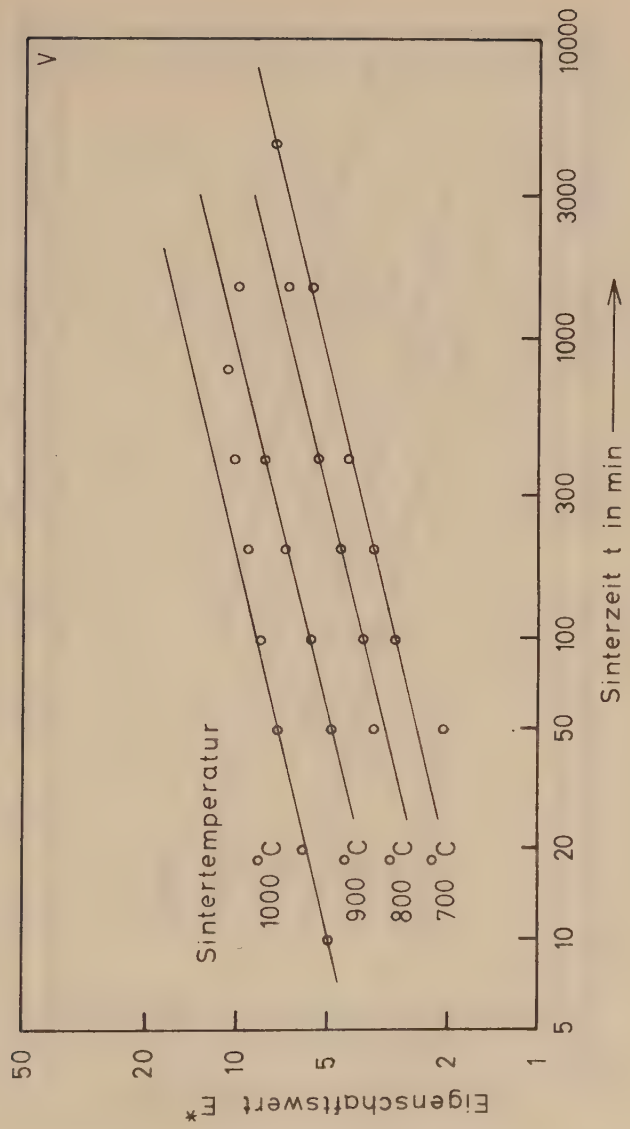


Bild 33. Sinterisothermen (Eigenschaftswert E*) für die Probe V (mittlere Korngröße von Cu: 120 µm) in doppelt-logarithmischer Auftragung

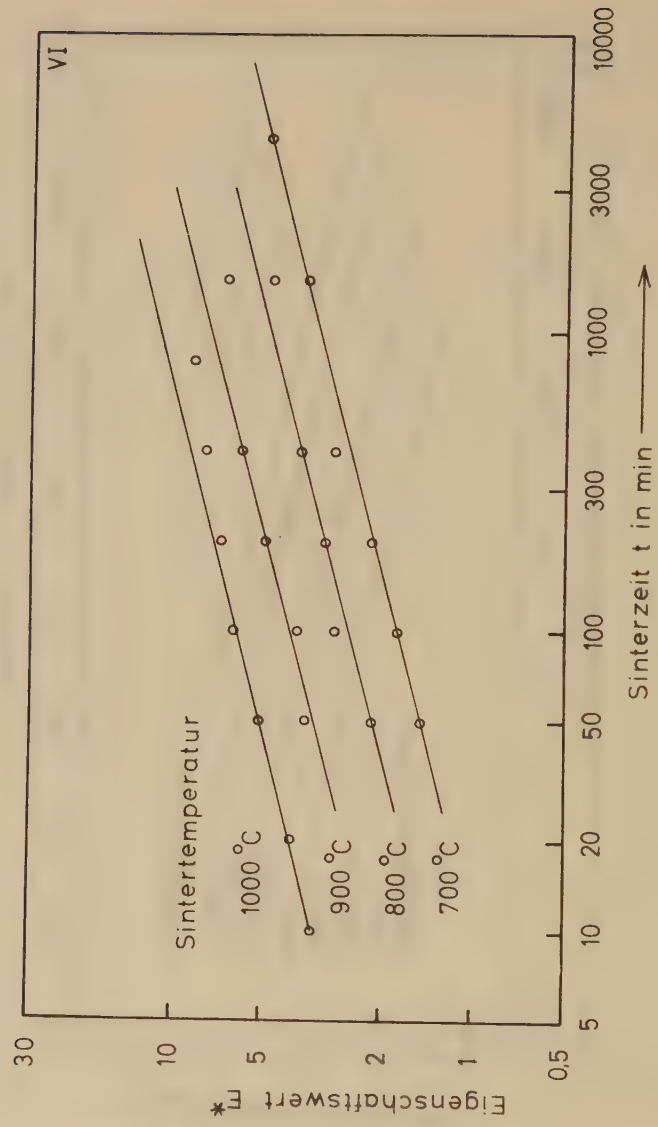


Bild 34. Sinterisothermen (Eigenschaftswert E*) für die Probe VI (mittlere Korngröße von Cu: 240 µm) in doppelt-logarithmischer Auftragung

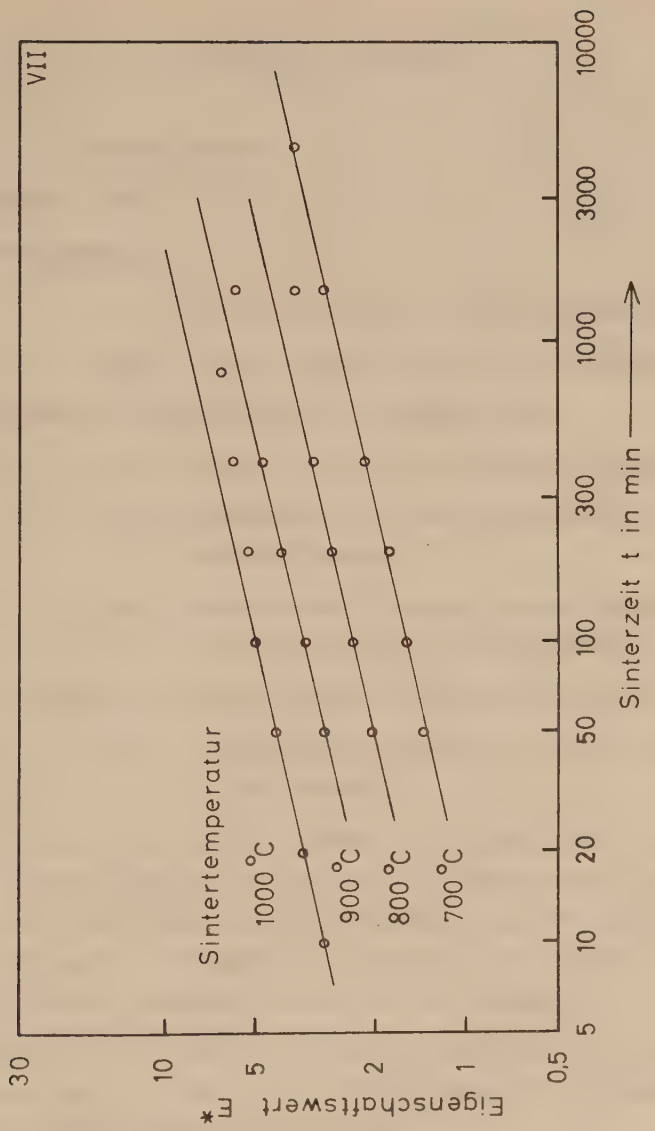


Bild 35. Sinterisothermen (Eigenschaftswert E^*) für die Probe VII (mittlere Korngröße von Cu: 335 μm) in doppelt-logarithmischer Auftragung

Tabellarischer Lebenslauf

Geboren am 21. 6. 1936 in München

römisch-katholisch, ledig

deutsche Staatsangehörigkeit

1. 9. 1942 - 15. 7. 1947 Besuch der Volksschule in München-Feldmoching

1. 9. 1947 - 15. 7. 1956 Besuch der Klenze-Oberrealschule in München

Juni 1956 Ablegung der Reifeprüfung an der vorgenannten Schule

1. 11. 1956 - 30. 6. 1962 Studium der Physik an der Universität München

1. 11. 1961 - 30. 6. 1962 Hilfsassistent am I. Physikalischen Institut der Universität München

1. 7. 1962 - 31. 12. 1962 wissenschaftliche Hilfskraft bei Herrn Professor Dr. Fritz Fraunberger am gleichen Institut

Februar 1963 Ablegung der Diplomhauptprüfung für Physik (Gesamtnote 1)

1. 3. 1963 - 31. 8. 1964 wissenschaftlicher Mitarbeiter von Herrn Professor Dr. Fritz Fraunberger

1. 9. 1964 Eintritt in den höheren technischen Gewerbeaufsichtsdienst als Referendar (Dienststelle Gewerbeaufsichtsamt München-Land, nachgeordnete Fachbehörde des Bayer. Staatsministeriums für Arbeit und Sozialordnung): Tätigkeit auf dem Gebiet des gewerblichen und industriellen technischen Arbeits- und Betriebsschutzes

zeitlich parallellaufend theoretische Auswertung der experimentellen Ergebnisse der im Zeitraum vom 1. 7. 1962 - 31. 8. 1964 mit dem Ziel der Promotion durchgeführten wissenschaftlichen Untersuchungen

Juni/Oktober 1967 Ablegung der Anstellungsprüfung (II. Staatsprüfung) für den höheren technischen Gewerbeaufsichtsdienst

seit 1. 8. 1969 Abteilungsleiter im Gewerbeaufsichtsamt München-Land

in den Jahren 1966 - 1970 Teilnahme an verschiedenen Kursen, Lehrgängen und Kolloquien - insbesondere über Strahlenschutz und Immissionsschutz - an der Schule für Kerntechnik des Kernforschungszentrums Karlsruhe, an der Landesanstalt für Immissions- und Bodennutzungsschutz in Essen und an der Technischen Akademie Esslingen.